

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 7 1 6 1 7

(43) 公開日 平成 9 年 (1997) 3 月 1 8 日

(51) Int. Cl. °	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C08F210/18	MJP		C08F210/18	MJP
4/642	MFG		4/642	MFG

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 3 3 頁)

(21) 出願番号 特願平 7 - 3 1 8 4 0 0

(22) 出願日 平成 7 年 (1995) 12 月 6 日

(31) 優先権主張番号 特願平 6 - 3 1 6 9 5 1

(32) 優先日 平 6 (1994) 12 月 20 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平 7 - 5 9 2 8 9

(32) 優先日 平 7 (1995) 3 月 17 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平 7 - 1 6 9 0 8 3

(32) 優先日 平 7 (1995) 7 月 4 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 0 0 0 0 0 5 8 8 7
三井石油化学工業株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号

(72) 発明者 川 崎 雅 昭
千葉県市原市千種海岸 3 番地 三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 岡 田 圭 司
千葉県市原市千種海岸 3 番地 三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 東 條 哲 夫
千葉県市原市千種海岸 3 番地 三井石油化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

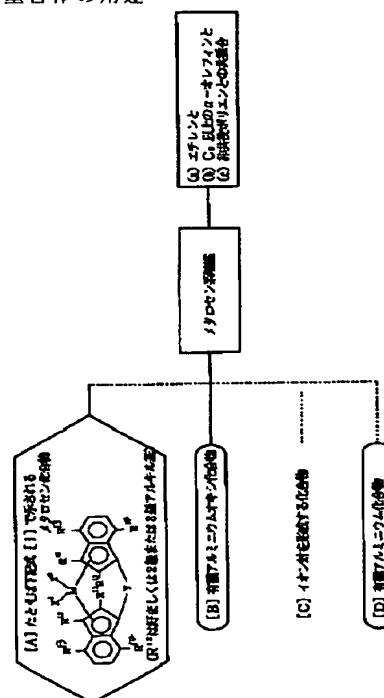
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体の製造方法、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体および該共重合体の用途

(57) 【要約】

【課題】 エチレンと炭素数 3 以上の α -オレフィンと非共役ポリエンとを高活性で、かつ α -オレフィンを高い反応率で、しかも優れたランダム共重合性で共重合させることができるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体の製造方法、および該製造方法によって得られる組成分布が狭く機械的強度に優れ、低温柔軟性・耐熱老化性に優れたエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体、さらに該共重合体の用途を提供する。

【解決手段】 クレームに [I] または [II] で示されるメタロセン化合物を含むメタロセン系触媒の存在下に、(a) エチレンと、(b) 炭素数 3 以上好ましくは 4 ~ 10 の α -オレフィンと、(c) 非共役ポリエンとをランダム共重合させる。本発明で製造されるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体は、 $T \alpha / T \alpha \alpha$ 比が 0.5 以下であり、B 値が 1.00 ~ 1.50 であり、 T_g が -50°C 以下であるなどクレームに示される特性 (i) ~ (vii) を満たすことが望ましい。



1

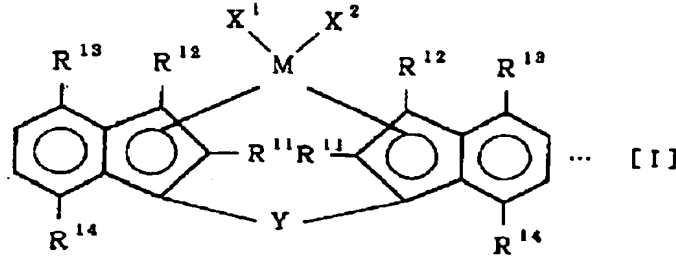
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記式【I】または【II】で示されるメタロセン化合物を含むメタロセン系触媒の存在下に、(a) エチレンと、(b) 炭素数3以上の α -オレフィンと、(c)

非共役ポリエンとをランダム共重合させることを特徴とするエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体の製造方法；

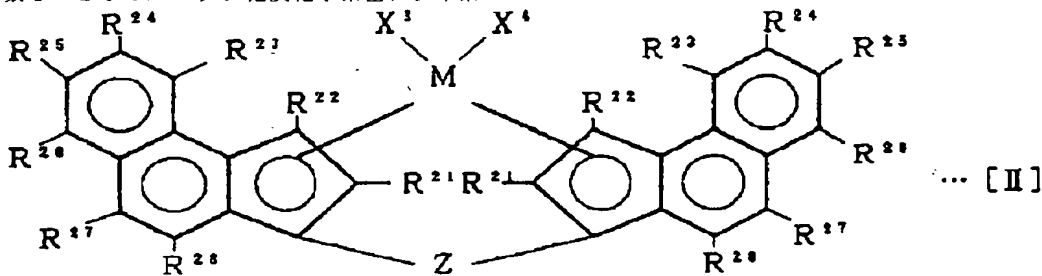
【化1】



(式中、Mは周期律表第IVB族の遷移金属であり、 R^{11} および R^{12} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基であり、 R^{13} は炭素数1~20のアルキル基であり、 R^{14} は炭素数1~20のアルキル基であり、 X^1 および X^2 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素

含有基、酸素含有基またはイオウ含有基であり、Yは、炭素数1~20の2価の炭化水素基、炭素数1~20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO₂-、-NR¹⁵-、-P(R¹⁵)-、-P(O)(R¹⁵)-、-BR¹⁵-または-AIR¹⁵- (R^{15} は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基)である。)

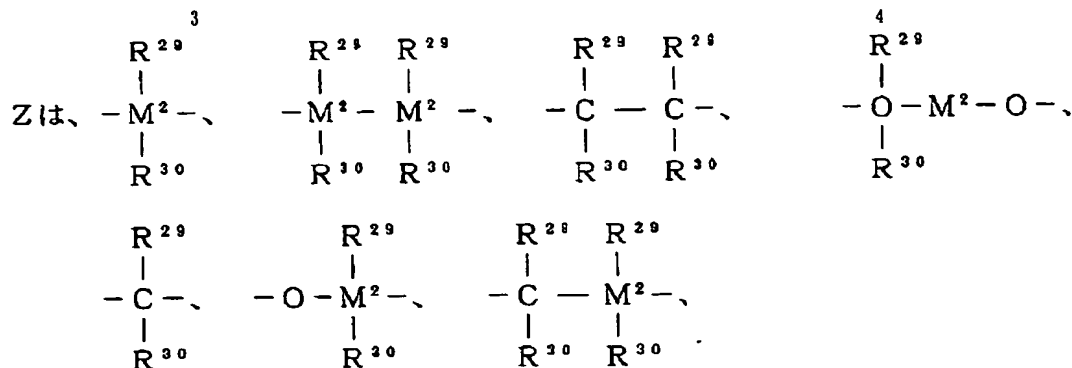
【化2】



(式中、Mは周期律表第IVB族の遷移金属であり、 X^3 および X^4 は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数6~10のアリール基、炭素数6~10のアリールオキシ基、炭素数2~10のアルケニル基、炭素数7~40のアリールアルキル基、炭素数7~40のアルキルアリール基、炭素数8~40のアリールアルケニル基、OH基またはハロゲン原子であり、 R^{21} は、互いに同じでも異なってもよく、水素原

子、ハロゲン原子、ハロゲン化されていてもよい炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~10のアリール基または-NR₂、-SR、-OSiR₃、-SiR₃または-PR₂基 (Rはハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基または炭素数6~10のアリール基) であり、 $R^{22} \sim R^{25}$ は、上記の R^{21} と同様であるか、あるいは隣接する $R^{22} \sim R^{25}$ がそれらの結合する原子とともに、芳香族または脂肪族環を形成していてもよく、

40 【化3】



$=\text{BR}^{11}$ 、 $=\text{AlR}^{11}$ 、 $-\text{Ge}-$ 、 $-\text{Sn}-$ 、 $-\text{O}-$ 、
 $-\text{S}-$ 、 $=\text{SO}$ 、 $=\text{SO}_2$ 、 $=\text{NR}^{11}$ 、 $=\text{CO}$ 、 $=\text{PR}^{11}$
 11 または $=\text{P}(\text{O})\text{R}^{11}$ である（ここで R^{11} および R^{11}
 は、互いに同じでも異なってもよく、水素原子、ハ
 ロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～
 10のフルオロアルキル基、炭素数6～10のアリール
 基、炭素数6～10のフルオロアリール基、炭素数1～
 10のアルコキシ基、炭素数2～10のアルケニル基、
 炭素数7～40のアリールアルキル基、炭素数8～40
 のアリールアルケニル基または炭素数7～40のアルキ
 ルアリール基であるかまたは R^{11} と R^{10} とはそれぞれそ
 れらの結合する原子とともに環を形成してもよく、 M^2
 は、珪素、ゲルマニウムまたはスズである。）。

【請求項2】前記(b) α -オレフィンが、炭素数4～1
 0の α -オレフィンであることを特徴とする請求項1に
 記載のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンラン
 ダム共重合体の製造方法。

【請求項3】請求項1または2に記載されたエチレン・
 α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体の製
 造方法で得られ、

(i) (a) エチレンから導かれる単位と、(b) 炭素数3以
 上の α -オレフィンから導かれる単位とを、
 40/60～95/5 [(a)/(b)] のモル比で含有

し、

(ii) ヨウ素価が1～50であり、

(iii) 135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$

が、0.1～8.0 dl/gであり、

(iv) ^{13}C -NMRスペクトルにおける $\text{T}\alpha\alpha$ に対する $\text{T}\alpha\beta$ の強度比 $\text{D}(\text{T}\alpha\beta/\text{T}\alpha\alpha)$ が0.5以下であ

り、

(v) ^{13}C -NMRスペクトルおよび下記の式から求めら

れるB値が1.00～1.50であり；

$B\text{値} = [\text{P}_{\alpha\beta}] / (2 \cdot [\text{P}_{\alpha}] \cdot [\text{P}_{\beta}])$

(式中、 $[\text{P}_{\alpha}]$ は、該ランダム共重合体中の(a) エチ
 レンから導かれる単位の含有モル分率であり、

$[\text{P}_{\beta}]$ は、ランダム共重合体中の(b) α -オレフィン
 から導かれる単位の含有モル分率であり、

$[\text{P}_{\alpha\beta}]$ は、ランダム共重合体における全ダイアド(dy
 ad)連鎖数に対する α -オレフィン・エチレン連鎖数の

割合である)。

(vi) DSCで求められるガラス転移温度 T_g が -50°C
 以下であり、かつ

(vii) 上記(iii)で測定される極限粘度 $[\eta]$ と、これ
 と同一重量平均分子量（光散乱法による）であるエチレ
 ン含量が70モル%の直鎖エチレン・プロピレン共重合
 体の極限粘度 $[\eta]_{\text{直鎖}}$ との比で定義される $g\eta'$ 値
 ($= [\eta] / [\eta]_{\text{直鎖}}$)が、0.9を超えることを
 特徴とする、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエ
 ンランダム共重合体。

【請求項4】前記(b) α -オレフィンが、炭素数4～1
 0の α -オレフィンであることを特徴とする請求項3に
 記載のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンラン
 ダム共重合体。

【請求項5】請求項3または4に記載のエチレン・ α -
 α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体を含むこ
 とを特徴とする加硫可能なゴム組成物。

【請求項6】エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエ
 ンランダム共重合体100重量部に対して、補強剤およ
 び/または無機充填剤を10～200重量部の量で含有
 することを特徴とする請求項5に記載のゴム組成物。

【請求項7】エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエ
 ンランダム共重合体100重量部に対して、軟化剤を1
 0～200重量部の量で含有することを特徴とする請求
 項5に記載のゴム組成物。

【請求項8】請求項5～7のいずれかに記載の加硫可能
 なゴム組成物から得られる加硫ゴム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、エチレン・ α -オレフィ
 ン・非共役ポリエンランダム共重合体の製造方法および
 該製造方法によって得られるエチレン・ α -オレフィン
 ・非共役ポリエンランダム共重合体に関し、さらに詳し
 くはエチレンと α -オレフィンと非共役ポリエンとを、
 高活性で、かつ α -オレフィンを高い転化率で、優れた
 ランダム共重合性で共重合させることができるエチレン
 ・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体の
 製造方法、および該方法によって得られる組成分布が狭
 く、低温柔軟性、耐熱老化性に優れたエチレン・ α -オ

レフィン・非共役ポリエンランダム共重合体に関する。

【0002】また本発明は、上記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体の用途に関する。

【0003】

【発明の技術的背景】エチレンとプロピレンとのランダム共重合体であるエチレン・プロピレン共重合ゴム（EPM）、あるいはさらにジエン成分としてエチリデンノルボルネンなどの非共役ジエンを含むエチレン・プロピレン・ジエン共重合ゴム（EPDM）などの加硫性エチレン・ α -オレフィン系ゴムは、ポリマー主鎖中に不飽和結合のない分子構造を有しており、汎用の共役ジエン系ゴムに比べて耐熱性、耐候性に優れているため、自動車部品、電線用材料、建築土木資材、工業材部品などの用途に広く利用されている。

【0004】このようなエチレン・ α -オレフィン系ゴムは通常加硫して用いられるが、加硫ゴムの特性はエチレン成分含量、分子量、ヨウ素価などによって変化するので、それぞれの用途に応じてこれら値の異なるものが用いられている。

【0005】たとえばエチレン成分含量の高いEPMまたはEPDMを用いると、耐熱性に優れた加硫物が得られ、エチレン成分含量の低いEPMまたはEPDMを用いると、低温柔軟性に優れた加硫物が得られることが知られている。

【0006】ところでゴム用途のうちでもブレーキ部品、エンジンマウントなどの防振ゴムには、特に耐熱性および低温柔軟性が要求される。しかしながら従来公知のEPMあるいはEPDMでは、エチレン成分含量、分子量、ヨウ素価などを変化させても、防振ゴムに要求される耐熱性および低温柔軟性のいずれをも満たすような加硫物を得ることが困難であり、EPMあるいはEPDMは、こうした用途にはほとんど使用されていなかった。

【0007】このため上記のような問題点が改良され、耐熱性、耐熱老化性および低温柔軟性に優れたエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体およびその加硫物の出現が望まれていた。しかしながら、このようなエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体とりわけエチレン・炭素数4以上の α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体は、その出現が望まれていたにもかかわらず、以下に示すように製造することは困難であって、これまで存在しなかった。

【0008】上記のようなエチレン・プロピレン・非共役ジエンランダム共重合体（EPDM）は、従来よりバナジウム系触媒を用いて製造されている。しかしながら公知のバナジウム系触媒の存在下に、エチレンと、炭素数4以上の α -オレフィンと、非共役ポリエン類たとえばエチリデンノルボルネン（以下ENBともいう）、7-メチル-1,6-オクタジエン（以下MODともいう）など

とを共重合させようとしても、EPDMを製造する場合に比べて分子量が上らず、また重合活性が極端に低下するため、エチレン・炭素数4以上の α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体を工業的に製造することは困難であった。

【0009】またポリエチレンおよびポリプロピレン製造用触媒として知られている固体状チタン系触媒を用いて、エチレンと、 α -オレフィンと、上記のENBまたはMODなどを共重合させると、組成分布が広く、加硫物性に劣る共重合体を得られ、また溶液重合させる際にはエチレン含量の高い成分が析出して均一な溶液状態で重合を行うことが困難であった。

【0010】また特開平2-51512号公報には、従来の不飽和性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体に比べて高速加硫が可能な不飽和性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体が開示されており、特開平2-64111号公報には、チタン、ジルコニウムまたはハフニウムのメタロセン化合物とアルモキサンとからなる触媒を用いてスラリー重合により、低結晶化度の高分子量EPDMを製造する方法が記載されている。

【0011】しかしながらこれらいずれの公報にも、エチレンと炭素数4以上の α -オレフィンと非共役ポリエンとを高活性で共重合させて、組成分布が狭く機械的強度に優れ、低温柔軟性・耐熱老化性に優れたエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体を得ることは示されていない。

【0012】また上記のような従来公知の触媒を用いて、エチレンと炭素数3以上の α -オレフィンと非共役ポリエンとを共重合させた場合には、エチレンに比べて炭素数3以上の α -オレフィンの反応率（転化率）が低く、炭素数3以上の α -オレフィン成分を高含量で含むエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体を得られにくいという問題点があった。

【0013】このためエチレンと炭素数3以上の α -オレフィンと非共役ポリエンとを高活性で、かつ α -オレフィンを高い反応率で、さらに優れたランダム共重合性で共重合させることができ、しかも組成分布が狭く、分子量が高く、低温柔軟性・耐熱老化性に優れたエチレン・炭素数3以上の α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体を製造することができるような製造方法の出現が望まれている。

【0014】

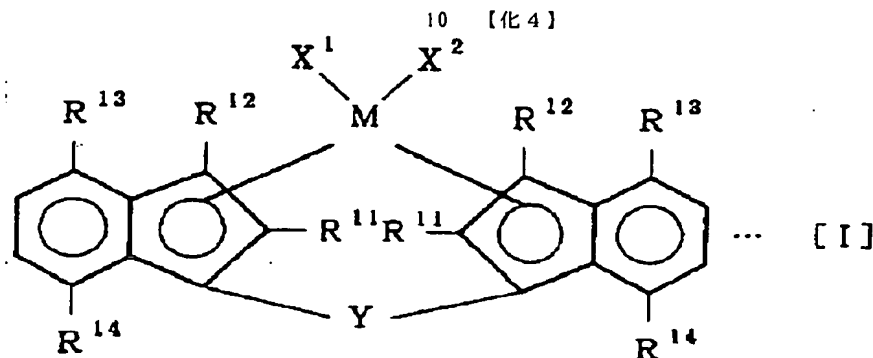
【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであり、エチレンと炭素数3以上の α -オレフィンと非共役ポリエンとを高活性で、かつ α -オレフィンを高い反応率で、しかも優れたランダム共重合性で共重合させ、分子量の高い共重合体を得ることができることができるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体の製造方法、および該製造方法によって得られる組成分布が狭く機械的強度に優れ、低

7

温柔軟性・耐熱老化性に優れたエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体を提供することを目的としている。

【0015】さらに本発明は、上記のようなエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体の用途を提供することを目的としており、特に該共重合体を含み、機械強度、耐候性、耐オゾン性に優れ、しかも耐寒性（低温柔軟性）および耐熱性にも優れた加硫可能なゴム組成物を提供することを目的としている。

【0016】



【0019】（式中、Mは周期律表第IVB族の遷移金属であり、R¹¹およびR¹²は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基であり、R¹³は炭素数1～20のアルキル基であり、R¹⁴は炭素数1～20のアルキル基であり、X¹およびX²は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基またはイオウ含有基であり、Y

【発明の概要】本発明に係るエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体の製造方法は、下記式【I】または【II】で示されるメタロセン化合物を含むメタロセン系触媒の存在下に、(a) エチレンと、(b) 炭素数3以上の α -オレフィンと、(c) 非共役ポリエンとをランダム共重合させることを特徴としている。

【0017】本発明において用いられるメタロセン化合物は、下記式【I】または【II】で示される。

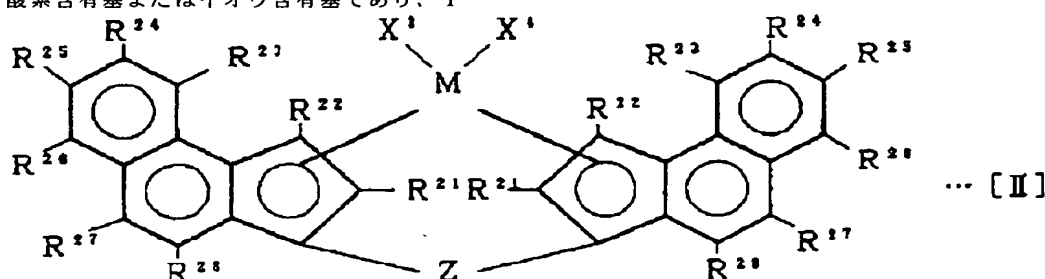
【0018】

【化4】

は、炭素数1～20の2価の炭化水素基、炭素数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO₂-、-N(R¹⁵)-、-P(R¹⁵)-、-P(O)(R¹⁵)-、-B(R¹⁵)-または-AI(R¹⁵)-（R¹⁵は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基）である。）。

【0020】

【化5】

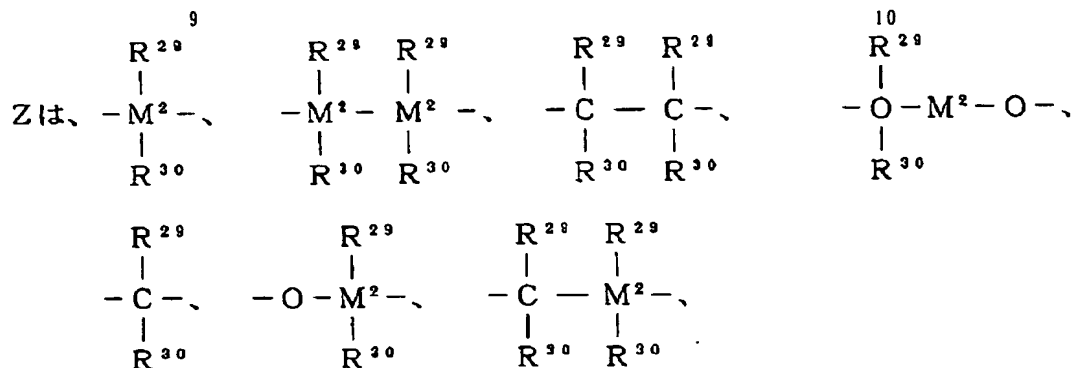


【0021】（式中、Mは周期律表第IVB族の遷移金属であり、X¹およびX²は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～10のアリール基、炭素数6～10のアリールオキシ基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数7～40のアリールアルキル基、炭素数7～40のアルキルアリール基、炭素数8～40のアリールアルケニル基、OH基またはハロゲン原子であり、R²¹は、互いに同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン化されていても

よい炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基または-NR₃、-SR、-OSiR₃、-SiR₃または-PR₃基（Rはハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基または炭素数6～10のアリール基）であり、R²¹～R²⁷は、上記のR²¹と同様であるか、あるいは隣接するR²¹～R²⁷がそれらの結合する原子とともに、芳香族または脂肪族環を形成していてもよく、

【0022】

【化6】



【0023】 $=\text{BR}^{1'}$ 、 $=\text{AlR}^{1'}$ 、 $-\text{Ge}-$ 、 $-\text{Sn}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $=\text{SO}$ 、 $=\text{SO}_2$ 、 $=\text{NR}^{1'}$ 、 $=\text{CO}$ 、 $=\text{PR}^{1'}$ または $=\text{P}(\text{O})\text{R}^{1'}$ である(ここで $\text{R}^{1'}$ および $\text{R}^{1''}$ は、互いに同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のフルオロアルキル基、炭素数6~10のアリール基、炭素数6~10のフルオロアリール基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数2~10のアルケニル基、炭素数7~40のアリールアルキル基、炭素数8~40のアリールアルケニル基または炭素数7~40のアルキルアリール基であるかまたは $\text{R}^{1'}$ と $\text{R}^{1''}$ とはそれぞれそれらの結合する原子とともに環を形成してもよく、 M^2 は、珪素、ゲルマニウムまたはスズである。)

【0024】本発明で製造されるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体は、

(i) (a) エチレンから導かれる単位と、(b) 炭素数3以上の α -オレフィンから導かれる単位とを、 $40/60 \sim 95/5$ [(a)/(b)] のモル比で含有し、

(ii) ヨウ素価が1~50であり、

(iii) 135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が、 $0.1 \sim 8.0 \text{ dl/g}$ であり、

(iv) ^{13}C -NMRスペクトルにおける $\text{T}\alpha\alpha$ に対する $\text{T}\alpha\beta$ の強度比 $D(\text{T}\alpha\beta/\text{T}\alpha\alpha)$ が0.5以下であり、

(v) ^{13}C -NMRスペクトルおよび下記の式から求められるB値が $1.00 \sim 1.50$ であり、

$$B \text{ 値} = [\text{P}_{\alpha\alpha}] / (2 \cdot [\text{P}_{\alpha\beta}] \cdot [\text{P}_{\alpha\gamma}])$$

(式中、 $[\text{P}_{\alpha\alpha}]$ は、該ランダム共重合体中の(a) エチレンから導かれる単位の含有モル分率であり、 $[\text{P}_{\alpha\beta}]$ は、ランダム共重合体中の(b) α -オレフィンから導かれる単位の含有モル分率であり、 $[\text{P}_{\alpha\gamma}]$ は、ランダム共重合体における全ダイアド(dyad)連鎖数に対する α -オレフィン・エチレン連鎖数の割合である)、

(vi) DSCで求められるガラス転移温度 T_g が -50°C 以下であり、かつ

(vii) 上記(iii)で測定される極限粘度 $[\eta]$ と、これと同一重量平均分子量(光散乱法による)であるエチレン含量が70モル%の直鎖エチレン・プロピレン共重合

体の極限粘度 $[\eta]_{\text{直鎖}}$ との比で定義される $g\eta'$ 値($=[\eta]/[\eta]_{\text{直鎖}}$)が、0.9を超えていることが望ましい。

【0025】本発明では、上記の(b) α -オレフィンは、炭素数4~10の α -オレフィンであることが好ましい。

【0026】本発明に係る加硫可能なゴム組成物は、上記のようなエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体を含むことを特徴としている。この加硫可能なゴム組成物は、他の成分を含有することができ、具体的に、該エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体100重量部に対して、補強剤および/または無機充填剤を10~200重量部の量で、また軟化剤を10~200重量部の量で含有することができる。本発明に係る加硫ゴムは、上記のようなゴム組成物から得られる。

【0027】

【発明の具体的説明】本発明に係るエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体の製造方法では、後述するような特定のメタロセン系触媒の存在下に、(a) エチレンと、(b) 炭素数3以上の α -オレフィンと、(c) 非共役ポリエンとをランダム共重合させており、下記のような特性を有するエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体を製造することができる。

【0028】まず本発明で製造されるこのエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体について説明する。

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体

本発明で製造されるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体(以下ランダム共重合体ともいう)は、(a) エチレンと、(b) 炭素数3以上の α -オレフィンと、特定の(c) 非共役ポリエンとから導かれる。

【0029】この(b) 炭素数3以上具体的には炭素数3~20の α -オレフィンとしては、たとえばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、

4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンおよびこれらの組合わせが挙げられる。

【0030】これらのうち、炭素数4~10の α -オレフィンが好ましく、特に1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが好ましく用いられる。また(c) 非共役ポリエンとしては、具体的にはたとえば、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、1,8-ノナジエン、1,9-デカジエン、1,13-テトラデカジエン、1,5,9-デカトリエン、3-メチル-1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、4-エチル-1,4-ヘキサジエン、3-メチル-1,5-ヘキサジエン、3,3-ジメチル-1,4-ヘキサジエン、3,4-ジメチル-1,5-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘプタジエン、5-エチル-1,4-ヘプタジエン、5-メチル-1,5-ヘプタジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、5-エチル-1,5-ヘプタジエン、3-メチル-1,6-ヘプタジエン、4-メチル-1,6-ヘプタジエン、4,4-ジメチル-1,6-ヘプタジエン、4-エチル-1,6-ヘプタジエン、4-メチル-1,4-オクタジエン、5-メチル-1,4-オクタジエン、4-エチル-1,4-オクタジエン、5-エチル-1,4-オクタジエン、5-メチル-1,5-オクタジエン、6-メチル-1,5-オクタジエン、5-エチル-1,5-オクタジエン、6-エチル-1,5-オクタジエン、6-メチル-1,6-オクタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、6-エチル-1,6-オクタジエン、6-プロピル-1,6-オクタジエン、6-ブチル-1,6-オクタジエン、4-メチル-1,4-ノナジエン、5-メチル-1,4-ノナジエン、4-エチル-1,4-ノナジエン、5-エチル-1,4-ノナジエン、5-メチル-1,5-ノナジエン、6-メチル-1,5-ノナジエン、5-エチル-1,5-ノナジエン、6-エチル-1,5-ノナジエン、6-メチル-1,6-ノナジエン、7-メチル-1,6-ノナジエン、6-エチル-1,6-ノナジエン、7-エチル-1,6-ノナジエン、7-メチル-1,7-ノナジエン、8-メチル-1,7-ノナジエン、7-エチル-1,7-ノナジエン、5-メチル-1,4-デカジエン、5-エチル-1,4-デカジエン、5-メチル-1,5-デカジエン、6-メチル-1,5-デカジエン、5-エチル-1,5-デカジエン、6-エチル-1,5-デカジエン、6-メチル-1,6-デカジエン、6-エチル-1,6-デカジエン、7-メチル-1,6-デカジエン、7-エチル-1,6-デカジエン、7-メチル-1,7-デカジエン、8-メチル-1,7-デカジエン、7-エチル-1,7-デカジエン、8-エチル-1,7-デカジエン、8-メチル-1,8-デカジエン、9-メチル-1,8-デカジエン、8-エチル-1,8-デカジエン、6-メチル-1,6-ウンデカジエン、9-メチル-1,8-ウンデカジエンなどの脂肪族ポリエン、ビニルシクロヘキセン、ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、シクロオクタジエン、2,5-ノルボルナジエン、1,4-ジビニルシクロヘキサン、1,3-

ジビニルシクロヘキサン、1,3-ジビニルシクロペンタン、1,5-ジビニルシクロオクタン、1-アリル-4-ビニルシクロヘキサン、1,4-ジアリルシクロヘキサン、1-アリル-5-ビニルシクロオクタン、1,5-ジアリルシクロオクタン、1-アリル-4-イソプロベニルシクロヘキサン、1-イソプロベニル-4-ビニルシクロヘキサン、1-イソプロベニル-3-ビニルシクロペンタンなどの脂環族ポリエン、ジビニルベンゼン、ビニルイソプロベニルベンゼンなどの芳香族ポリエンなどを挙げることができる。

【0031】これらの非共役ポリエンは、2種以上組合わせて用いることもできる。本発明では、これらのうちでも炭素数が7以上である非共役ポリエンが好ましく、たとえば7-メチル-1,6-オクタジエン(MOD)、5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)、ジシクロペンタジエン(DCPD)などが好ましく用いられる。

【0032】(i) (a) エチレン/(b) α -オレフィン成分比

本発明で提供されるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体は、(a) エチレンから導かれる単位と、(b) 炭素数3以上の α -オレフィン(以下単に(b) α -オレフィンということもある)から導かれる単位とを、40/60~95/5好ましくは55/45~90/10〔(a)/(b)〕のモル比で含有している。

【0033】なおこのランダム共重合体を、共役ジエン系ゴムとブレンドして使用する場合には、上記の(a)/(b)モル比が65/35~80/20であることが好ましく、このような成分比のランダム共重合体と共役ジエン系ゴムとからは、機械的強度に優れるとともに、低温下でもゴムの性質を発現しうるゴム組成物を得ることができる。

【0034】(ii) ヨウ素価

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体の非共役ポリエン成分量の一指標であるヨウ素価は、1~50好ましくは5~40である。

【0035】(iii) 極限粘度 $[\eta]$

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体は、135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が、0.1~8.0dl/g好ましくは0.2~6dl/gの範囲にある。

【0036】このランダム共重合体を、共役ジエン系ゴムとブレンドして使用する場合には、極限粘度 $[\eta]$ が、0.3dl/g< $[\eta]$ <5dl/gであることが特に好ましい。このような極限粘度 $[\eta]$ を有するランダム共重合体は、共役ジエン系ゴムとのブレンド性(相溶性)に優れており、ランダム共重合体と共役ジエン系ゴムとからは機械的強度特性に優れ、耐熱性および耐候性にも優れた加硫性ゴム組成物を得ることができる。

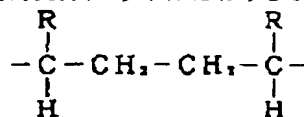
【0037】(iv) $T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体は、 ^{13}C -NMRスペクトルにおける $T_{\alpha\alpha}$ に対

13

する $T\alpha\beta$ の強度 (面積) 比 $D (T\alpha\beta / T\alpha\alpha)$ が 0.5 以下である。このランダム共重合体の強度比 D 値は、ランダム共重合体を構成する (b) α -オレフィンの種類によって異なるが、好ましくは 0.1 以下さらに好ましくは 0.05 以下であることが望ましい。

【0038】ここで ^{13}C -NMR スペクトルにおける T

 $T\alpha\beta$

【0040】ランダム共重合体の強度比 D は、下記のようにして求めることができる。ランダム共重合体の ^{13}C -NMR スペクトルを、たとえば日本電子 (株) 製 JEO L-GX270 NMR 測定装置を用いて、試料濃度 5 重量% のヘキサクロロブタジエン/ d_6 -ベンゼン = 2/1 (体積比) の混合溶液を、67.8 MHz、25℃ にて d_6 -ベンゼン (128 ppm) 基準で測定する。

【0041】 ^{13}C -NMR スペクトルの解析は、基本的 20 にリンデマンアダムスの提案 (Analysis Chemistry43, p1245(1971))、J.C.Randall (Review Macromolecular Chemistry Physics, C29, 201(1989)) に従って行なつた。

【0042】ここで上記の強度比 D について、エチレン・1-ブテン・7-メチル-1,6-オクタジエンランダム共重合体を例にとりより具体的に説明する。このエチレン・1-ブテン・7-メチル-1,6-オクタジエンランダム共重合体の ^{13}C -NMR スペクトルでは、39~40 ppm に現われるピークが $T\alpha\alpha$ に、また 31~32 ppm に現わ 30 れるピークが $T\alpha\beta$ に帰属される。

【0043】強度比 D は、それぞれのピーク部分の積分値 (面積) 比で算出される。このようにして求められた強度比 D は、一般に 1-ブテンの 1, 2 付加反応に続いて 2, 1 付加反応が起こる割合、または 1-ブテンの 2, 1 付加反応に続いて 1, 2 付加反応が起こる割合を示す尺度と考えられている。したがってこの強度比 D 値が大きいほど、(b) α -オレフィン (1-ブテン) の結合方向が不規則であること示している。逆に D 値が小さいほど、(b) α -オレフィンの結合方向が規則的であることを示 40 しており、規則性が高いと分子鎖は集合しやすく、ランダム共重合体は強度などが優れる傾向にあって好ましい。

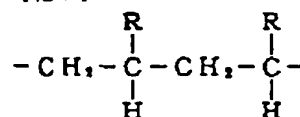
【0044】なお本発明では、後述するように特定の第 IVB 族メタロセン化合物を含む触媒を用いてエチレンと炭素数 3 以上の α -オレフィンと非共役ポリエンとを共重合させることにより、上記強度比 D が 0.5 以下であるランダム共重合体を得ているが、たとえばバナジウムなどの第 VB 族メタロセン系触媒の存在下に、エチレンと 1-ブテンと 7-メチル-1,6-オクタジエンとを共重合さ 50

14

$\alpha\beta$ および $T\alpha\alpha$ は、それぞれ (b) 炭素数 3 以上の α -オレフィンから導かれる単位中の CH_2 のピーク強度であり、下記に示すように第 3 級炭素に対する位置が異なる 2 種類の CH_2 を意味している。

【0039】

【化 7】

 $T\alpha\alpha$

せても、上記強度比 D が 0.5 以下であるエチレン・1-ブテン・7-メチル-1,6-オクタジエンランダム共重合体を得ることはできない。このことは、1-ブテン以外の α -オレフィンについても同様である。

【0045】(v) B 値

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体は、 ^{13}C -NMR スペクトルおよび下記の式から求められる B 値が 1.00~1.50 好ましくは 1.02~1.50 さらに好ましくは 1.02~1.45 特に好ましくは 1.02~1.40 である。

【0046】

B 値 = $[P_{\alpha\beta}] / (2 \cdot [P_{\alpha\alpha}] \cdot [P_{\alpha\gamma}])$
(式中、 $[P_{\alpha\beta}]$ は、該ランダム共重合体中の (a) エチレンから導かれる単位の含有モル分率であり、 $[P_{\alpha\alpha}]$ は、ランダム共重合体中の (b) α -オレフィンから導かれる単位の含有モル分率であり、 $[P_{\alpha\gamma}]$ は、ランダム共重合体における全ダイアド (dyad) 連鎖数に対する α -オレフィン・エチレン連鎖数の割合である)、この B 値は、ランダム共重合体中における (a) エチレンと (b) α -オレフィンとの分布状態を表わす指標であり、J.C.Randall (Macromolecules, 15, 353(1982))、J.Ray (Macromolecules, 10, 773 (1977)) らの報告に基づいて求めることができる。

【0047】上記の B 値が大きいほど、(a) エチレンあるいは (b) α -オレフィンのブロック的連鎖が短くなり、エチレンおよび α -オレフィンの分布が一様であり、ランダム共重合体の組成分布が狭いことを示している。なお B 値が 1.00 よりも小さくなるほどランダム共重合体の組成分布は広くなり、このようなランダム共重合体は、組成分布の狭いランダム共重合体と比べて、たとえば加硫した場合には強度などの物性を充分に発現しないことがある。

【0048】なお本発明では、後述するように特定の第 IVB 族メタロセン化合物を用いてエチレンと炭素数 3 以上の α -オレフィンと非共役ポリエンとを共重合させることにより、上記 B 値が 1.00~1.50 であるランダム共重合体を得ているが、たとえばチタン系非メタロセン系触媒の存在下に、エチレンと炭素数 3 以上の α -オ

レフィンと非共役ポリエンとを共重合させても、上記範囲のB値を有するエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体を得ることはできない。

【0049】(vi) ガラス転移温度 T_g

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体のDSC(示差走査熱量計)で測定されるガラス転移温度 T_g は、 -50°C 以下である。

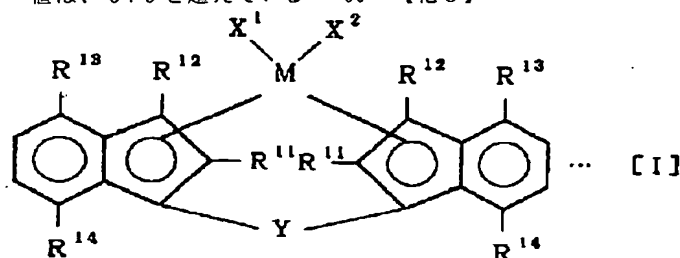
【0050】ガラス転移温度 T_g が -50°C 以下であるランダム共重合体からは、低温柔軟性に優れた加硫性ゴム組成物を得ることができる。なお本発明のランダム共重合体たとえばエチレンと1-ブテンとエチリデンノルボルネン(ENB)とのランダム共重合体は、このランダム共重合体とエチレン、 α -オレフィン、ポリエンの組成比が同じであるエチレンとプロピレンとENBとのランダム共重合体EPDMに比べてガラス転移温度 T_g が約 $5\sim 10^\circ\text{C}$ 低く、低温特性に優れるという特徴を有する。

【0051】(vii) $g\eta'$ 値

$g\eta'$ 値は、上記(iii)で測定される極限粘度 $[\eta]$ と、これと同一重量平均分子量(光散乱法による)であるエチレン含量が70モル%の直鎖エチレン・プロピレン共重合体の極限粘度 $[\eta]_{\text{直鎖}}$ との比 $(g\eta' = [\eta] / [\eta]_{\text{直鎖}})$ として定義される。上記 $[\eta]$ は、このエチレン・プロピレン非共役ポリエン共重合体について、光散乱法により求めた重量平均分子量 M_w を粘度平均分子量 M_v に置き換え、式(1)より計算して求める。

$$[\eta]_{\text{直鎖}} = 7.2 \times 10^{-4} M_v^{0.667} \quad \dots (1)$$

【0052】エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体の $g\eta'$ 値は、0.9を超えている



【0058】式中、Mは、周期律表第IVB族の遷移金属原子であり、具体的にはジルコニウム、チタニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。

R^{11} および R^{12}

R^{11} および R^{12} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい炭素数1~20の炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基であり、炭素数1~20の炭化水素基としては、たとえば、メチル、エチル、プロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ド

ことが望ましい。上記のようなエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体は、極性モノマーで変性されていてもよいが、この変性物については詳細を後述する。

【0053】製造方法

本発明では、下記に示すような特定のメタロセン系触媒を用いて(a)エチレンと、前記のような(b)炭素数3以上の α -オレフィンと、前記のような(c)非共役ポリエンとをランダム共重合させることにより上記のようなエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体を得ている。

【0054】本発明で用いられるメタロセン系触媒は、下記のような特定の[A]メタロセン化合物を含んでいる。本発明で用いられるメタロセン系触媒は、この

[A]メタロセン化合物を含有すること以外は特に限定されず、たとえばメタロセン化合物[A]と、有機アルミニウムオキシ化合物[B]および/または[A]と反応してイオン対を形成する化合物[C]とから形成されてもよく、さらに[A]、[B]および/または[C]とともに有機アルミニウム化合物[D]とから形成されてもよい。

【0055】以下にこれら各成分について説明する。図1に本発明で用いられるメタロセン系触媒の調製工程の一例およびエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体の製造工程を示す。

【0056】[A]メタロセン化合物

本発明では、メタロセン化合物[A]として、下記的一般式[I]または[II]で示される化合物が用られる。

【0057】

[化8]

デシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのアルキル基、ビニル、プロベニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基、フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、 α -または β -ナフチル、メチルナフチル、アントラセニル、フェナントリル、ベンジルフェニル、ピレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ビフェニリルなどのアリール基などが挙げられる。

【0059】これらの炭化水素基は、フッ素、塩素、臭

素、ヨウ素などのハロゲン原子、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリルなどの有機シリル基で置換されていてもよい。

【0060】ケイ素含有基としてはメチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル、ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル、トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル、トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基、トリメチルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

【0061】さらにケイ素含有基としては前記以外の $-SiR$ （ただし、 R は、ハロゲン原子、炭素数が1～10のアルキル基、または炭素数が6～10のアリール基）で表される基が挙げられる。

【0062】酸素含有基としては、ヒドロキシ基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基、フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などが挙げられる。

【0063】さらに酸素含有基としては $-OSiR$ （ただし、 R は、ハロゲン原子、炭素数が1～10のアルキル基、または炭素数が6～10のアリール基）で表される基が挙げられる。

【0064】イオウ含有基としては、前記含酸素化合物の酸素がイオウに置換した置換基、およびメチルスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、フェニルスルホネート、ベンジルスルホネート、*p*-トルエンスルホネート、トリメチルベンゼンスルホネート、トリイソブチルベンゼンスルホネート、*p*-クロルベンゼンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネートなどのスルホネート基、メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンゼンスルフィネート、*p*-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられる。

【0065】さらにイオウ含有基としては前記以外の $-SR$ （ただし、 R は、ハロゲン原子、炭素数が1～10のアルキル基、または炭素数が6～10のアリール基）で表される基が挙げられる。

【0066】窒素含有基としては、アミノ基、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基、フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリー

ルアミノ基などが挙げられ、さらに窒素含有基としては前記以外の $-NR$ （ただし、 R は、ハロゲン原子、炭素数が1～10のアルキル基、または炭素数が6～10のアリール基）で表される基が挙げられる。

【0067】リン含有基としては、ジメチルフォスフィノ、ジフェニルフォスフィノなどが挙げられる。さらにリン含有基としては前記以外の $-PR$ （ただし、 R は、ハロゲン原子、炭素数が1～10のアルキル基、または炭素数が6～10のアリール基）で表される基が挙げられる。

【0068】 R^{11} は、これらのうちでも炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチル、プロピルの炭素数1～3の炭化水素基であることが好ましい。また R^{11} は水素原子、炭化水素基であることが好ましく、特に水素原子あるいは、メチル、エチル、プロピルの炭素数1～3の炭化水素基であることが好ましい。

【0069】 R^{11} および R^{12}

R^{11} および R^{12} は、上記に例示したような炭素数1～20のアルキル基であり、互いに同一でも異なってもよい。 R^{11} は、2級または3級アルキル基であることが好ましい。 R^{12} は、2重結合、3重結合を含んでいてもよい。

【0070】 X^1 および X^2

X^1 および X^2 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基またはイオウ含有基であり、これらは具体的には上記に R^{11} で示した基と同様である。これらのうちハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基であることが好ましい。

【0071】 Y

Y は、炭素数1～20の2価の炭化水素基、炭素数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^{13}-$ 、 $-P(R^{13})-$ 、 $-P(O)(R^{13})-$ 、 $-BR^{13}-$ または $-AlR^{13}-$ （ここで R^{13} は、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい炭素数1～20の炭化水素基、アルコキシ基である）であり、具体的には、メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル-1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレンなどのアルキレン基、ジフェニルメチレン、ジフェニル-1,2-エチレンなどのアリールアルキレン基などの炭素数1～20の2価の炭化水素基、クロロメチレンなどの上記炭素数1～20の2価の炭化水素基をハロゲン化したハロゲン化炭化水素基、シリレン、メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ(*n*-プロピル)シリレン、ジ(*i*-プロピル)シリレン、ジ(シクロヘキシル)シリレン、メチルフェニルシリレ

【 0 0 7 6 】 以下に上記一般式 [I] で表されるメタロセン化合物の具体的な例を示す。rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-エチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-n-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-n-ブチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-sec-ブチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-t-ブチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-n-ペンチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-n-ヘキシルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-シクロヘキシルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-メチルシクロヘキシルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-フェニルエチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-

rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,3,7-トリメチル-4-エチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-n-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-n-ブチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-sec-ブチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-t-ブチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-n-ペンチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-n-ヘキシルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-シクロヘキシルインデ

21

ニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-メチルシクロヘキシルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-トリメチルシリルメチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-トリメチルシロキシメチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-フェニルエチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-フェニルジクロルメチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-クロルメチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジエチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (i-プロピル) シリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (n-ブチル) シリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (シクロヘキシル) シリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-i-ブチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-i-ブチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-i-プロピル-1-インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-エチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (p-トリル) シリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (p-クロロフェニル) シリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン

22

-ビス {1- (2-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウムメチルクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウム-ビス (メタンスルホナト)、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウム-ビス (p-フェニルスルフィナト)、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-3-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-フェニル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } チタニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } ハフニウムジクロリドなど。

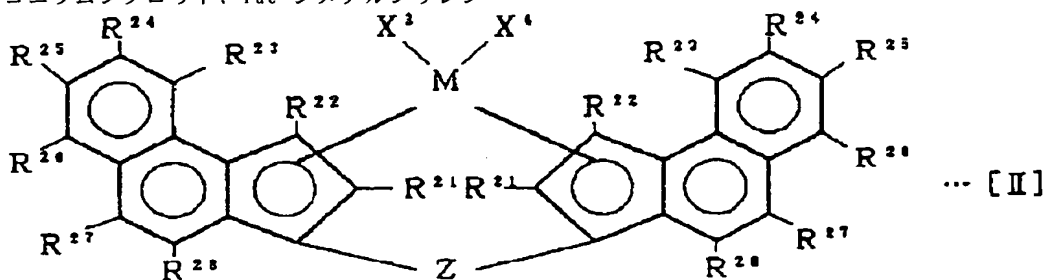
【0077】また上記のような化合物中のジルコニウムを、チタニウムまたはハフニウムに代えた化合物を挙げることができる。これらの中で、4位にi-プロピル、sec-ブチル、tert-ブチル基などの分岐アルキル基を有するものが、特に好ましい。

【0078】本発明では、通常前記メタロセン化合物のラセミ体がオレフィン重合用触媒成分として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。上記のようなメタロセン化合物は、インデン誘導体から既知の方法たとえば特開平4-268307号公報に記載されている方法により合成することができる。

【0079】本発明では、メタロセン化合物 [A] として、EP-549900号およびカナダ-2084017号に記載された下記式 [II] で示される化合物を用いることもできる。

【0080】

【化9】

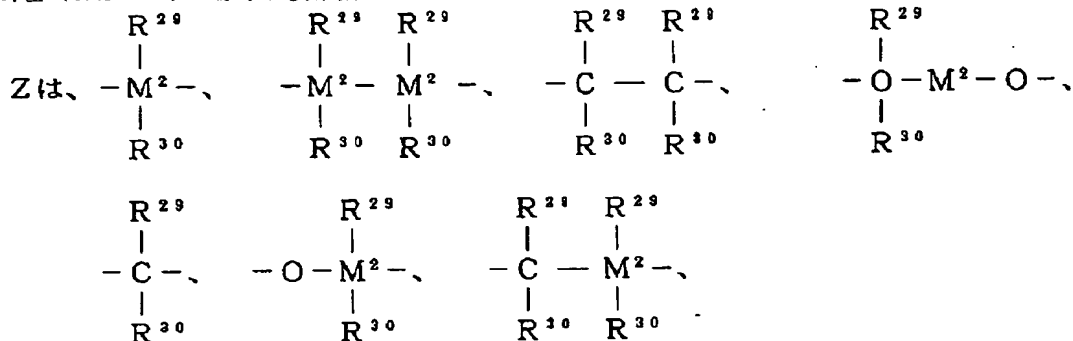


【0081】式中、Mは周期律表第IVB族の遷移金属原子であり、具体的には、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムであり、特に好ましくはジルコニウムである。X¹ および X² は、互いに同じでも異なっているもよ

く、水素原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数6~10のアリール基、炭素数6~10のアリールオキシ基、炭素数2~10のアルケニル基、炭素数7~40のアリールアルキル基、

23

炭素数 7 ~ 4 0 のアルキルアリアル基、炭素数 8 ~ 4 0 のアリアルアルケニル基、OH 基またはハロゲン原子であり、 R^{11} は、互いに同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン化されていてもよい炭素数 1 ~ 1 0 のアルキル基、炭素数 6 ~ 1 0 のアリアル基または $-NR_1$ 、 $-SR$ 、 $-OSiR_1$ 、 $-SiR_1$ または $-PR_1$ 基 (R はハロゲン原子、炭素数 1 ~ 1 0 の



【0083】 $=BR^{11}$ 、 $=AlR^{11}$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=SO_2$ 、 $=NR^{11}$ 、 $=CO$ 、 $=PR^{11}$ または $=P(O)R^{11}$ である (ここで R^{11} および R^{12} は、互いに同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 1 0 のアルキル基、炭素数 1 ~ 1 0 のフルオロアルキル基、炭素数 6 ~ 1 0 のアリアル基、炭素数 6 ~ 1 0 のフルオロアリアル基、炭素数 1 ~ 1 0 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 1 0 のアルケニル基、炭素数 7 ~ 4 0 のアリアルアルキル基、炭素数 8 ~ 4 0 のアリアルアルケニル基または炭素数 7 ~ 4 0 のアルキルアリアル基であるかまたは R^{11} と R^{12} とはそれぞれそれらの結合する原子とともに環を形成し

てもよく、 M^1 は、珪素、ゲルマニウムまたはスズである。) アルキル基は直鎖状のまたは枝分かれしたアルキル基であり、そしてハロゲン (ハロゲン化) は弗素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子、特に弗素原子または塩素原子である。

【0084】二つのインデニル配位子の置換基 $R^{11} \sim R^{12}$ は、同じであっても異なってもよい (R^{11} の規定参照)。 X^1 および X^2 は、互いに同じでも異なってもよく、水素原子、炭素数 1 ~ 1 0 好ましくは炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、炭素数 1 ~ 1 0 好ましくは炭素数

24

アルキル基または炭素数 6 ~ 1 0 のアリアル基) であり、 $R^{11} \sim R^{12}$ は、上記の R^{11} と同様であるか、あるいは隣接する $R^{11} \sim R^{12}$ がそれらの結合する原子とともに、芳香族—または脂肪族環を形成していてもよく、

【0082】

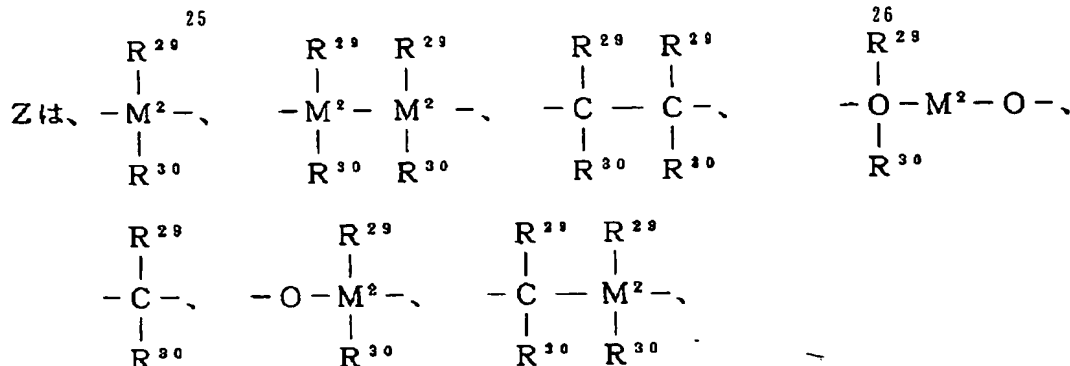
【化10】

1 ~ 3 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 1 0 好ましくは炭素数 6 ~ 8 のアリアル基、炭素数 6 ~ 1 0 好ましくは炭素数 6 ~ 8 のアリアルオキシ基、炭素数 2 ~ 1 0 好ましくは炭素数 2 ~ 4 のアルケニル基、炭素数 7 ~ 4 0 好ましくは炭素数 7 ~ 1 0 のアリアルアルキル基、炭素数 7 ~ 4 0 好ましくは炭素数 7 ~ 1 2 のアルキルアリアル基、炭素数 8 ~ 4 0 好ましくは炭素数 8 ~ 1 2 のアリアルアルケニル基、OH 基またはハロゲン原子好ましくは塩素原子である。

【0085】残基 $R^{11} \sim R^{12}$ は、互いに同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子好ましくは弗素原子、塩素原子または臭素原子、ハロゲン化されていてもよい炭素数 1 ~ 1 0 のアルキル基好ましくは炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 6 ~ 1 0 のアリアル基好ましくは 6 ~ 8 のアリアル基または $-NR_1$ 、 $-SR$ 、 $-OSiR_1$ 、 $-SiR_1$ または $-PR_1$ 基であり、その際 R はハロゲン原子好ましくは塩素原子、または炭素数 1 ~ 1 0 のアルキル基、好ましくは炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、または炭素数 6 ~ 1 0 のアリアル基好ましくは 6 ~ 8 のアリアル基である。

【0086】

【化11】

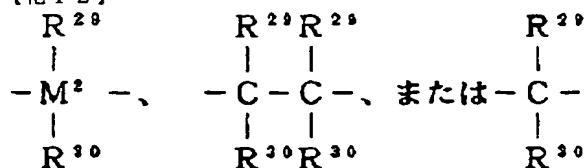


【0087】 $\text{=BR}^{1'}$ 、 $\text{=AlR}^{1'}$ 、 -Ge- 、 -Sn- 、 -O- 、 -S- 、 =SO 、 =SO_2 、 $\text{=NR}^{1'}$ 、 =CO 、 $\text{=PR}^{1'}$ または $\text{=P(O)R}^{1'}$ であり、その際には、 $\text{R}^{1'}$ および $\text{R}^{1'}$ は、互いに同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基好ましくは炭素数1～4のアルキル基、特にメチル基、炭素数1～10のフルオロアルキル基好ましくは CF_3 基、炭素数6～10のアリール基好ましくは炭素数6～8のアリール基、炭素数6～10のフルオロアリール基好ましくはペンタフルオロフェニル基、炭素数1～10のアルコキシ基好ましくは炭素数1～4のアルコキシ基、特にメトキシ基、炭素数2～10のアルケニル基好ましくは炭素数2～4のアルケニル基、炭素数7～40のアリールアルキル基好ましくは炭素数7～10のアリールアルケニル基好ましくは炭素数8～12のアリールアルケニル基または炭素数7～40のアルキルアリール基好ましくは炭素数7～12のアルキルアリール基であるかあるかまたは $\text{R}^{1'}$ と $\text{R}^{1'}$ とはそれぞれそれらの結合する原子とともに環を形成してもよい。

【0088】 M^1 は珪素、ゲルマニウムまたはスズ、特に珪素またはゲルマニウムである。式【II】の化合物において、 M はジルコニウムまたはハフニウムであり、 X^1 および X^1 は、互いに同じでも異なってもよく、炭素数1～3のアルキル基またはハロゲン原子であり、残基 $\text{R}^{1'}$ は、互いに同じであり、炭素数1～4のアルキル基であり、 $\text{R}^{1'}$ ～ $\text{R}^{1'}$ は互いに同じでも異なってもよく、水素原子または炭素数1～4のアルキル基であり、そして Z は、

【0089】

【化12】



【0090】(M^1 は珪素、 $\text{R}^{1'}$ と $\text{R}^{1'}$ は互いに同じでも異なってもよく、炭素数1～4のアルキル基また

は炭素数6～10のアリール基である)である化合物が特に有利である。

【0091】さらに、置換基 $\text{R}^{1'}$ と $\text{R}^{1'}$ とが水素原子であり、 $\text{R}^{1'}$ ～ $\text{R}^{1'}$ は炭素数1～4のアルキル基または水素原子である化合物が好ましい。特に、 M はジルコニウムであり、 X^1 および X^1 は、いずれも塩素原子であり、残基 $\text{R}^{1'}$ は互いに同じで炭素数1～4のアルキル基であり、 $\text{R}^{1'}$ と $\text{R}^{1'}$ とは水素原子であり、 $\text{R}^{1'}$ ～ $\text{R}^{1'}$ は同じでも異なってもよく、炭素数1～4のアルキル基または水素原子であり、そして Z は、

【0092】

【化13】

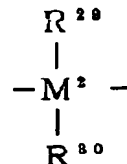


【0093】(M^1 は珪素、 $\text{R}^{1'}$ と $\text{R}^{1'}$ は互いに同じでも異なってもよく、炭素数1～4のアルキル基または炭素数6～10のアリール基である)である化合物が特に有利である。

【0094】式【II】で示される化合物のうち、特に有利な化合物は、 M がジルコニウムであり、 X^1 および X^1 は塩素原子であり、残基 $\text{R}^{1'}$ はメチル基であり、 $\text{R}^{1'}$ ～ $\text{R}^{1'}$ は水素原子であり、そして Z は、

【0095】

【化14】



【0096】(M^1 は珪素、 $\text{R}^{1'}$ と $\text{R}^{1'}$ は互いに同じでも異なってもよく、メチル基またはフェニル基である)である。以下に式【II】で示される好ましい化合物を数例示す。

【0097】*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチ

ル-4,5-ベンゾインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4,5-アセナフトシクロペンタジエニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,3,6-トリメチル-4,5-ベンゾインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4,5-アセナフトシクロペンタジエニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(4,5-ベンゾインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2,6-ジメチル-4,5-ベンゾインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2,3,6-トリメチル-4,5-ベンゾインデニル) } ジルコニウムジクロリドなど。

【0098】本発明では、上記したようなメタロセン化合物は、2種以上組み合わせて用いることもできる。

【B】有機アルミニウムオキシ化合物

本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物

【B】は、従来公知のアルミノオキサンであってもよく、また特開平 2 - 7 8 6 8 7 号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0099】従来公知のアルミノオキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができる。

(1) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して反応させて炭化水素の溶液として回収する方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接、水、氷または水蒸気を作用させて炭化水素の溶液として回収する方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0100】なおこのアルミノオキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノオキサン溶液から溶媒あるいは未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解してもよい。

【0101】アルミノオキサンの製造の際に用いられる有機アルミニウム化合物としては、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウ

ム、トリ*sec*-ブチルアルミニウム、トリ*tert*-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

【0102】これらの中では、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが特に好ましい。またアルミノオキサンの製造の際に用いられる有機アルミニウム化合物として、式 $(i-C_4H_9)_3Al$ 、 $(C_4H_9)_3$ 、(式中、 x 、 y 、 z は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)で示されるイソブレンアルミニウムを用いることもできる。

【0103】上記の有機アルミニウム化合物は、2種以上組合せて用いることもできる。

【0104】アルミノオキサンの製造の際に用いられる溶媒としては、たとえばベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分、および上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物、とりわけ塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。

【0105】さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち、特に芳香族炭化水素が好ましい。上記の有機アルミニウムオキシ化合物【B】は、2種以上組合せて用いてもよい。

【0106】【C】メタロセン化合物【A】と反応してイオン対を形成する化合物

本発明で用いられるメタロセン化合物【A】と反応してイオン対を形成する化合物【C】としては、特表平 1 - 5 0 1 9 5 0 号公報、特表平 1 - 5 0 2 0 3 6 号公報、特開平 3 - 1 7 9 0 0 5 号公報、特開平 3 - 1 7 9 0 0 6 号公報、特開平 3 - 2 0 7 7 0 3 号公報、特開平 3 - 2 0 7 7 0 4 号公報、US - 5 4 7 7 1 8 号公報などに記載されたルイス酸、イオン性化合物およびボラン化合

10

20

30

40

50

物、カルボラン化合物を挙げることができる。

【0107】ルイス酸としてはMg含有ルイス酸、Al含有ルイス酸、B含有ルイス酸などが挙げられ、これらのうちB含有ルイス酸が好ましい。ホウ素原子を含有するルイス酸として具体的には、下記一般式で表される化合物が例示できる。

【0108】 $BR^{11}R^{12}R^{13}$

(式中、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、それぞれ独立して、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基、またはフッ素原子を示す。)

上記一般式で表される化合物として具体的には、トリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロンなどが挙げられる。これらのうちではトリス(ペンタフルオロフェニル)ボロンが特に好ましい。

【0109】本発明で用いられるイオン性化合物は、カチオン性化合物とアニオン性化合物とからなる塩である。アニオンは前記メタロセン化合物[A]と反応することによりメタロセン化合物[A]をカチオン化し、イオン対を形成することにより遷移金属カチオン種を安定化させる働きがある。そのようなアニオンとしては、有機ホウ素化合物アニオン、有機ヒ素化合物アニオン、有機アルミニウム化合物アニオンなどがあり、比較的嵩高で遷移金属カチオン種を安定化させるものが好ましい。カチオンとしては、金属カチオン、有機金属カチオン、カルボニウムカチオン、トリビウムカチオン、オキソニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが挙げられる。さらに詳しくはトリフェニルカルベニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、N,N-ジメチルアンモニウムカチオン、フェロセニウムカチオンなどである。

【0110】これらのうち、アニオンとしてホウ素化合物を含有するイオン性化合物が好ましく、具体的には、トリアルキル置換アンモニウム塩としては、例えばトリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(p-トリル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(o,p-ジメチルフェニル)ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ(m,m-ジメチルフェニル)ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ(p-トリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ

素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(4-フルオロフェニル)ホウ素などが挙げられ、N,N-ジアルキルアニリニウム塩としては、例えばN,N-ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N-ジエチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられ、ジアルキルアンモニウム塩としては、例えばジ(n-プロピル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられ、トリアリールホスフォニウム塩、例えばトリフェニルホスフォニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(メチルフェニル)ホスフォニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(ジメチルフェニル)ホスフォニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。

【0111】本発明ではホウ素原子を含有するイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレートも挙げることができる。

【0112】また以下のような化合物も例示できる。

(なお、以下に列挙するイオン性化合物において対向イオンはトリ(n-ブチル)アンモニウムであるがこれに限定されない。)

アニオンの塩、例えばビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ノナボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]デカボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ウンデカボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ドデカボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]デカクロロデカボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ドデカクロロドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム-1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム-1-カルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム-1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム-1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムプロモ-1-カルバドデカボレートなど；さらにボラン化合物、カルボラン化合物などを挙げることができる。これらの化合物はルイス酸、イオン性化合物として用いられる。

【0113】ボランおよびカルボラン錯化合物およびカルボランアニオンの塩、例えばデカボラン(14)、7,8-ジカルバウンデカボラン(13)、2,7-ジカルバウンデカボラン(13)、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート(14)、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7-カルバウン

デカボレート (13)、トリ (n-ブチル) アンモニウム 7,8-ジカルバウンデカボレート (12)、トリ (n-ブチル) アンモニウム 2,9-ジカルバウンデカボレート (12)、トリ (n-ブチル) アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル 7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-エチル 7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル 7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル 7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル 7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-4,6-ジブromo-7-カルバウンデカボレートなど；カルボランおよびカルボランの塩、例えば4-カルバノナボラン (14)、1,3-ジカルバノナボラン (13)、6,9-ジカルバデカボラン (14)、ドデカハイドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボランなど、さらに以下のような化合物も例示できる。(なお、以下に列挙するイオン性化合物において対向イオンはトリ (n-ブチル) アンモニウムであるがこれに限定されない。) 金属カルボランの塩および金属ボランアニオン、例えばトリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-1,3-ジカルバノナボレート) コバルテート (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) フェレート (鉄酸塩) (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) コバルテート (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) ニッケレート (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) キュプレート (銅酸塩) (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) アウレート (金属塩) (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート) フェレート (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート) クロメート (クロム酸塩) (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (トリプロモオクタハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) コバルテート (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ドデカハイドライドジカルバドデカボレート) コバルテート (III)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ドデカハイドライドドデカボレート) ニッケレート (III)、トリス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカ

ボレート) クロメート (III)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) マンガネート (IV)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) コバルテート (III)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) ニッケレート (IV) などが挙げられる。

【0114】上記のようなメタロセン化合物 [A] と反応してイオン対を形成する化合物 [C] は、2種以上組合わせて用いることもできる。

【0115】[D] 有機アルミニウム化合物

本発明で用いられる有機アルミニウム化合物 [D] は、たとえば下記一般式 (a) で示すことができる。

【0116】



(式中、 R^{1n} は炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基であり、X はハロゲン原子または水素原子であり、n は 1 ~ 3 である。)

上記式 (a) において、 R^{1n} は炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基、たとえばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

【0117】このような有機アルミニウム化合物の具体例としては、以下のような化合物が挙げられる。トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、イソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライド。

【0118】また有機アルミニウム化合物 [D] とし、下記の式 (b) で表わされる化合物を用いることもできる。

R''^nAlY, \dots
 $\dots (b)$

(式中、 R'' は上記と同様であり、 Y は $-OR''$ 基、 $-OSiR''$ 基、 $-OAlR''$ 基、 $-NR''$ 基、 $-SiR''$ 基または $-N(R'')AlR''$ 基であり、 n は1~2であり、 R'' 、 R'' 、 R'' および R'' はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、 R'' は水素、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、 R'' および R'' はメチル基、エチル基などである。)

このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、以下のような化合物が挙げられる。

【0119】(i) $R''^nAl(OR'')$ 、で表わされる化合物、たとえばジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど。

【0120】(ii) $R''^nAl(OSiR'')$ 、で表わされる化合物、たとえば $(C_2H_5)_2Al(OSi(CH_3)_2)$ 、 $(iso-C_4H_9)_2Al(OSi(CH_3)_2)$ 、 $(iso-C_4H_9)_2Al(OSi(C_2H_5)_2)$ など。

【0121】(iii) $R''^nAl(OAlR'')$ 、で表わされる化合物、たとえば $(C_2H_5)_2Al(OAl(C_2H_5)_2)$ 、 $(iso-C_4H_9)_2Al(OAl(iso-C_4H_9)_2)$ など。

【0122】(iv) $R''^nAl(NR'')$ 、で表わされる化合物、たとえば $(CH_3)_2Al(N(C_2H_5)_2)$ 、 $(C_2H_5)_2Al(NH(CH_3)_2)$ 、 $(C_2H_5)_2Al(NH(C_2H_5)_2)$ 、 $(C_2H_5)_2Al[N(Si(CH_3)_2)_2]$ 、 $(iso-C_4H_9)_2Al[N(Si(CH_3)_2)_2]$ など。

【0123】(v) $R''^nAl(SiR'')$ 、で表わされる化合物、たとえば $(iso-C_4H_9)_2Al(Si(CH_3)_2)$ など。

本発明では、これらのうちでも R'' 、 Al 、 $R''^nAl(OR'')$ 、 $R''^nAl(OAlR'')$ で表わされる有機アルミニウム化合物を好適な例として挙げる事ができ、 R'' がイソアルキル基であり、 $n=2$ である化合物が特に好ましい。これらの有機アルミニウム化合物は、2種以上組合わせて用いることもできる。

【0124】本発明で用いられる特定のメタロセン系触媒は、上記のようなメタロセン化合物[A]を含んでおり、たとえば上記したようなメタロセン化合物[A]と、有機アルミニウムオキシ化合物[B]とから形成することができる。またメタロセン化合物[A]と、

[A]と反応してイオン対を形成する化合物[C]とから形成されてもよく、さらにメタロセン化合物[A]とともに、有機アルミニウムオキシ化合物[B]とイオン対を形成する化合物[C]とを併用することもできる。またこれらの態様において、さらに有機アルミニウム化合物[D]を併用することが特に好ましい。

【0125】本発明では、上記メタロセン化合物[A]は、重合容積1リットル当り、遷移金属原子に換算して、通常、約0.00005~0.1ミリモル好ましくは約0.0001~0.05ミリモルの量で用いられる。

【0126】また有機アルミニウムオキシ化合物[B]は、遷移金属原子1モルに対して、アルミニウム原子が、通常、約1~10,000モル好ましくは10~5,000モルとなるような量で用いることができる。

【0127】[A]と反応してイオン対を形成する化合物[C]は、遷移金属原子1モルに対して、ボロン原子が、通常、約0.5~20モル好ましくは1~10モルとなるような量で用いることができる。

【0128】さらに有機アルミニウム化合物[D]は、有機アルミニウムオキシ化合物[B]中のアルミニウム原子またはイオン対を形成する化合物[C]中のボロン原子1モルに対して、通常、約0~1000モル、好ましくは約0~500モルとなるような量で必要に応じて用いることができる。

【0129】上記のようなメタロセン系触媒を用いて、(a) エチレンと(b) 炭素数3以上の α -オレフィンと(c) 非共役ポリエンとを共重合させると、優れた活性で、かつ α -オレフィンを高い転化率で、しかも優れたランダム共重合性で共重合させることができる。

【0130】なおバナジウム系触媒などの第VB族遷移金属化合物系触媒を用いて、(a) エチレンと(b) 炭素数3以上の α -オレフィンと(c) 非共役ポリエンとを共重合させても十分な重合活性でランダム共重合体を得ることができない。また第VB族遷移金属化合物系触媒を用いて、たとえばEBDMなどを製造する際には、(c) 非共役ポリエンの種類もENBなどのノルボルネン環含有ポリエン類に限定される場合が多い。一方、本発明のように第IVB族メタロセン系触媒を用いると、(c) 非共役ポリエンは、ノルボルネン環含有ポリエン類に限定されることがなく、前述したような各種ポリエンたとえばMODなどの鎖状非共役ポリエン類も共重合させることができる。

【0131】本発明では、(a) エチレンと、(b) 炭素数3以上の α -オレフィンと、(c) 非共役ポリエンとを共重合させる際に、メタロセン系触媒を構成する上記第IVB族メタロセン化合物[A]、有機アルミニウムオキシ化合物[B]、[A]と反応してイオン対を形成する化合物[C]さらには有機アルミニウム化合物[D]をそれぞれ別々に重合反応器に供給してもよいし、また予めメタロセン化合物[A]を含有する触媒を調製してから共重合反応に供してもよい。

【0132】またメタロセン系触媒を調製する際には、触媒成分と反応不活性な炭化水素媒体を用いることができ、不活性炭化水素媒体としては、具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素、シ

クロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素を用いることができる。これらを組み合わせて用いてもよい。

【0133】上記第IVB族メタロセン化合物【A】、有機アルミニウムオキシ化合物【B】、イオン対を形成する化合物【C】および有機アルミニウム化合物【D】は、通常-100~200℃、好ましくは-70~100℃で混合接触させることができる。

【0134】本発明では、(a) エチレンと、(b) 炭素数3以上の α -オレフィンと、(c) 非共役ポリエンとの共重合は、通常40~200℃好ましくは50~150℃特に好ましくは60~120℃で、大気圧~100kg/cm² 好ましくは大気圧~50kg/cm² 特に好ましくは大気圧~30kg/cm² の条件下で行なうことができる。

【0135】この共重合反応は、種々の重合方法で実施することができるが、溶液重合により行なうことが好ましい。この際重合溶媒としては、上記のような炭化水素溶媒を用いることができる。

【0136】共重合は、バッチ式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行なうことができるが、連続式で行なうことが好ましい。さらに重合を反応条件を変えて2段以上に分けて行なうこともできる。

【0137】また本発明によって上記のような特定のランダム共重合体が得られるが、このランダム共重合体の分子量は、重合温度などの重合条件を変更することにより調節することができ、また水素（分子量調節剤）の使用量を制御することにより調節することもできる。

【0138】重合直後の生成物は、従来公知の分離・回収方法により、重合溶液から回収し乾燥して、固体状のランダム共重合体を得る。

変性ランダム共重合体

本発明では、上記のようなエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体（以下単にランダム共重合体ともいう）は、極性モノマーによりグラフト変性されていてもよい。

【0139】この極性モノマーとしては、水酸基含有エチレン性不飽和化合物、アミノ基含有エチレン性不飽和化合物、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物、芳香族ビニル化合物、不飽和カルボン酸あるいはその誘導体、ビニルエステル化合物、塩化ビニルなどが挙げられる。

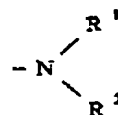
【0140】水酸基含有エチレン性不飽和化合物としては、たとえばヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリセリンモノ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトール

モノ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンモノ（メタ）アクリレート、テトラメチロールエタンモノ（メタ）アクリレート、ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-（6-ヒドロキシヘキサノイルオキシ）エチルアクリレートなどの（メタ）アクリル酸エステル、10-ウンデセン-1-オール、1-オクテン-3-オール、2-メタノールノルボルネン、ヒドロキシスチレン、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、N-メチロールアクリルアミド、2-（メタ）アクリルオキシエチルアジドフォスフェート、グリセリンモノアリルエーテル、アリルアルコール、アリロキシエタノール、2-ブテン-1,4-ジオール、グリセリンモノアルコールなどが挙げられる。

【0141】アミノ基含有エチレン性不飽和化合物としては、下式で示されるようなアミノ基または置換アミノ基を少なくとも1種類有するビニル系単量体を挙げるることができる。

【0142】

20 【化15】



【0143】（式中、R¹は水素原子、メチル基またはエチル基であり、R²は、水素原子、炭素数1~12、好ましくは炭素数1~8のアルキル基、炭素数6~12、好ましくは6~8のシクロアルキル基である。なお上記のアルキル基、シクロアルキル基は、さらに置換基を有してもよい。）

このようなアミノ基含有エチレン性不飽和化合物としては、たとえば（メタ）アクリル酸アミノエチル、（メタ）アクリル酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸アミノプロピル、メタクリル酸フェニルアミノエチル、メタクリル酸シクロヘキシルアミノエチルなどのアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル系誘導体類

N-ビニルジエチルアミン、N-アセチルビニルアミンなどのビニルアミン系誘導体類

40 アリルアミン、メタクリルアミン、N-メチルアクリルアミン、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドなどのアリルアミン系誘導体アクリルアミド、N-メチルアクリルアミドなどのアクリルアミド系誘導体

p-アミノスチレンなどのアミノスチレン類

6-アミノヘキシルコハク酸イミド、2-アミノエチルコハク酸イミドなどが挙げられる。

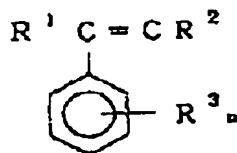
【0144】エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物としては、1分子中に重合可能な不飽和結合およびエポキシ基を少なくとも1個以上有するモノマーが用いられ

る。このようなエポキシ基含有エチレン性不飽和化合物としては、たとえば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなど、マレイン酸のモノおよびジグリシジルエステル、フマル酸のモノおよびジグリシジルエステル、クロトン酸のモノおよびジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸のモノおよびジグリシジルエステル、イタコン酸のモノおよびグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸のモノおよびジグリシジルエステル、シトラコン酸のモノおよびジグリシジルエステル、エンド-シス-ビスシクロ [2,2,1] ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸 (ナジック酸¹⁾) のモノおよびジグリシジルエステル、エンド-シス-ビスシクロ [2,2,1] ヘプト-5-エン-2-メチル-2,3-ジカルボン酸 (メチルナジック酸¹⁾) のモノおよびジグリシジルエステル、アリルコハク酸のモノおよびグリシジルエステルなどのジカルボン酸モノおよびアルキルグリシジルエステル (モノグリシジルエステルの場合のアルキル基の炭素数 1~12)、p-スチレンカルボン酸のアルキルグリシジルエステル、アリルグリシジリエーテル、2-メチルアリルグリシジリエーテル、スチレン-p-グリシジリエーテル、3,4-エポキシ-1-ブテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ブテン、3,4-エポキシ-1-ペンテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ペンテン、5,6-エポキシ-1-ヘキセン、ビニルシクロヘキセンモノオキシドなどが挙げられる。

【0145】芳香族ビニル化合物は、下記式で示される。

【0146】

【化16】



【0147】(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数 1~3 のアルキル基たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基である。 R^3 は炭素数 1~3 の炭化水素基またはハロゲン原子であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基および塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子である。nは通常 0~5、好ましくは 1~5 の整数である。)

このような芳香族ビニル化合物としては、たとえばスチレン、 α -メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-クロロスチレン、m-クロロスチレン、p-クロロメチルスチレン、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、5-エチル-2-ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、2-イソプロペニルピリジン、2-ビニルキノリン、3-ビニルイソキノリン、 δ -ビニルカルバゾール、 δ -ビニルピロリドンなどが挙げられる。

【0148】不飽和カルボン酸類としては、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ノルボルネンジカルボン酸、ビスシクロ [2,2,1] ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸などの不飽和カルボン酸またはこれらの誘導体 (たとえば酸無水物、酸ハライド、アミド、イミド、エステルなど) が挙げられる。

【0149】この誘導体としては、たとえば、塩化マレニル、マレニルイミド、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビスシクロ [2,2,1] ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸無水物、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジメチル、シトラコン酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジメチル、ビスシクロ [2,2,1] ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸ジメチル、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、グリシジル (メタ) アクリレート、メタクリル酸アミノエチルおよびメタクリル酸アミノプロピルなどが挙げられる。

【0150】これらの中では、(メタ) アクリル酸、無水マレイン酸、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、グリシジルメタクリレート、メタクリル酸アミノプロピルが好ましい。

【0151】ビニルエステル化合物としては、たとえば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、n-酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カブロン酸ビニル、パーサティック酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、p-1-ブチル安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニルなどが挙げられる。

【0152】変性ランダム共重合体の調製

本発明に係る変性ランダム共重合体は、上記のようなランダム共重合体に、極性モノマーをグラフト重合させることにより得られる。ランダム共重合体に、上記のような極性モノマーをグラフト重合させる際には、極性モノマーは、ランダム共重合体 100 重量部に対して、通常 1~100 重量部、好ましくは 5~80 重量部の量で使用される。

【0153】このグラフト重合は、通常ラジカル開始剤の存在下に行なわれる。ラジカル開始剤としては、有機過酸化物あるいはアゾ化合物などを用いることができる。

【0154】有機過酸化物としては、たとえばジクミルパーオキシド、ジ-1-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(1-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ビス(1-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、1,3-ビス(1-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(1-ブチルパーオキシ)バラレート、ベンゾイルパーオキシド、1-ブチルパーオキシベンゾエート、ア

セチルパーオキサイド、イソブチルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイドおよび2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、*m*-トルイルパーオキサイドなどが挙げられる。

【0155】アゾ化合物としては、たとえばアゾイソブチロニトリル、ジメチルアゾイソブチロニトリルなどが挙げられる。ラジカル開始剤は、ランダム共重合体100重量部に対して、0.001~10重量部程度の量で使用されることが望ましい。

【0156】ラジカル開始剤は、ランダム共重合体および極性モノマーとそのまま混合して使用することもできるが、少量の有機溶媒に溶解してから使用することもできる。この有機溶媒としては、ラジカル開始剤を溶解し得る有機溶媒であれば特に限定することなく用いることができるが、たとえばベンゼン、トルエンおよびキシレンなどの芳香族炭化水素溶媒、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナンおよびデカンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンおよびデカヒドロナフタレンなどの脂環族炭化水素系溶媒、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、トリクロルベンゼン、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素およびテトラクロルエチレンなどの塩素化炭化水素、メタノール、エタノール、*n*-プロピノール、*iso*-プロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノールおよび*tert*-ブタノールなどのアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒、酢酸エチルおよびジメチルフタレートなどのエステル系溶媒、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジ-*n*-アミルエーテル、テトラヒドロフランおよびジオキシアニソールのようなエーテル系溶媒を用いることができる。

【0157】またランダム共重合体に極性モノマーをグラフト重合させる際には、還元性物質を用いてもよい。還元性物質を用いると、極性モノマーのグラフト量を向上させることができる。

【0158】還元性物質としては、鉄(II)イオン、クロムイオン、コバルトイオン、ニッケルイオン、パラジウムイオン、亜硫酸塩、ヒドロキシルアミン、ヒドラジン、さらには-SH、SO₂H、-NHNH₂、-COCH(OH)-などの基を含む化合物が挙げられる。

【0159】このような還元性物質としては、具体的には、塩化第一鉄、重クロム酸カリウム、塩化コバルト、ナフテン酸コバルト、塩化パラジウム、エタノールアミン、ジエタノールアミン、*N,N*-ジメチルアニリン、ヒドラジン、エチルメルカプタン、ベンゼンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸などが挙げられる。

【0160】本発明では、還元性物質は、ランダム共重合体100重量部に対して、通常0.001~5重量

部、好ましくは0.1~3重量部の量で用いることができる。ランダム共重合体の極性モノマーによるグラフト変性は、従来公知の方法で行うことができ、たとえばランダム共重合体を有機溶媒に溶解し、次いで極性モノマーおよびラジカル開始剤などを溶液に加え、70~200℃、好ましくは80~190℃の温度で、0.5~15時間、好ましくは1~10時間反応させることにより行うことができる。

【0161】上記の有機溶媒は、ランダム共重合体を溶解し得る有機溶媒であれば特に限定されないが、たとえばベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒などを用いることができる。

【0162】また押出機などを用いて、無溶媒で、ランダム共重合体と極性モノマーとを反応させて、変性ランダム共重合体を製造することもできる。この反応は、通常ランダム共重合体の融点以上、具体的には120~250℃の温度で、通常0.5~10分間行なわれることが望ましい。

【0163】このようにして得られる変性ランダム共重合体の変性量(極性モノマーのグラフト量)は、通常0.1~50重量%、好ましくは0.2~30重量%であることが望ましい。

【0164】加硫可能なゴム組成物

上記のようなエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体を含有する本発明に係る加硫可能なゴム組成物は、未加硫のままでも用いることもできるが、加硫物として用いるとより一層優れた特性を発現することができる。

【0165】本発明に係る加硫可能なゴム組成物は、加硫剤を使用して加熱する方法、あるいは加硫剤を用いずに電子線を照射する方法により加硫することができる。本発明に係る加硫可能なゴム組成物は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体とともに目的に応じて他の成分を適宜含有することができるが、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体を、全ゴム組成物中20重量%以上好ましくは25重量%以上の量で含有していることが望ましい。

【0166】また他の成分としては、たとえば補強剤、無機充填剤、軟化剤、老化防止剤(安定剤)、加工助剤、さらには発泡剤、発泡助剤などの発泡系を構成する化合物、可塑剤、着色剤、発泡剤、他のゴム配合剤などの種々の薬剤などを挙げることができる。他の成分は、用途に応じてその種類、含有量が適宜選択されるが、これらのうちでも特に補強剤、無機充填剤、軟化剤などを用いることが好ましく、以下により具体的に示す。

【0167】補強剤および無機充填剤

補強剤としては、具体的に、SRF、GPF、FEF、MAF、HAF、ISAF、SAF、FT、MTなどのカーボンブラック、これらカーボンブラックをシランカ

ップリング剤などで表面処理したもの、シリカ、活性化炭酸カルシウム、微粉タルク、微粉ケイ酸などが挙げられる。

【0168】無機充填剤としては、具体的に、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、タルク、クレーなどが挙げられる。本発明に係るゴム組成物は、補強剤および/または無機充填剤を、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体100重量部に対して10~300重量部好ましくは10~200重量部の量で含有することができる。

【0169】このような量の補強剤を含有するゴム組成物からは、引張強度、引裂強度、耐摩耗性などの機械的性質が向上された加硫ゴムが得られる。また無機充填剤を上記のような量で配合すると、加硫ゴムの他の物性を損なうことなく硬度を高くすることができ、またコストを引き下げることができる。

【0170】軟化剤

軟化剤としては、従来ゴムに配合されている軟化剤が広く用られ、具体的に、プロセスオイル、潤滑油、パラフィン、流動パラフィン、石油アスファルト、ワセリンなどの石油系軟化剤、コールタール、コールタールピッチなどのコールタール系軟化剤、ヒマシ油、アマニ油、ナタネ油、ヤシ油などの脂肪油系軟化剤、トール油、サブ、蜜ロウ、カルナウバロウ、ラノリンなどのロウ類、リシノール酸、パルミチン酸、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛などの脂肪酸および脂肪酸塩、石油樹脂、アタクチックポリプロピレン、クマロンインデン樹脂などの合成高分子物質などが用いられる。

【0171】これらのうちでも石油系軟化剤が好ましく、特にプロセスオイルが好ましい。本発明に係るゴム組成物は、上記のような軟化剤を、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体100重量部に対して10~200重量部好ましくは10~150重量部特に好ましくは10~100重量部の量で含有することができる。

【0172】老化防止剤

本発明に係るゴム組成物は、老化防止剤を含有していると材料寿命を長くすることができて好ましい。この老化防止剤としては、具体的に、フェニルナフチルアミン、4,4'-(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、N,N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミンなどの芳香族第二アミン系安定剤、2,6-ジ-1-ブチル-4-メチルフェノール、テトラキス-[メチレン-3-(3',5'-ジ-1-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンなどのフェノール系安定剤、ビス[2-メチル-4-(3-n-アルキルチオプロピオニルオキシ)-5-1-ブチルフェニル]スルフィドなどのチオエーテル系安定剤、2-メルカプトベンゾイミダゾールなどのベンゾイミダゾール系安定剤、ジブチルジチオカルバミン酸ニッケルなどのジチオ

カルバミン酸塩系安定剤、2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンの重合体などのキノリン系安定剤などが挙げられる。これらは2種以上併用することもできる。

【0173】このような老化防止剤は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体100重量部に対して、5重量部以下好ましくは3重量部以下の量で適宜用いることができる。

【0174】加工助剤

加工助剤としては、一般的に加工助剤としてゴムに配合されるものを広く使用することができる。具体的には、リシノール酸、ステアリン酸、パルチミン酸、ラウリン酸などの酸、これら高級脂肪酸の塩たとえばステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムまたはエステル類などが挙げられる。

【0175】加工助剤は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体100重量部に対して、10重量部以下好ましくは5重量部以下の量で適宜用いることができる。

【0176】加硫剤

また本発明に係るゴム組成物を加熱により加硫する場合には、ゴム組成物中に通常加硫剤、加硫促進剤、加硫助剤などの加硫系を構成する化合物を配合する。

【0177】加硫剤としては、イオウ、イオウ系化合物および有機過酸化物などを用いることができる。イオウの形態は特に限定されず、たとえば粉末イオウ、沈降イオウ、コロイドイオウ、表面処理イオウ、不溶性イオウなどを用いることができる。

【0178】イオウ系化合物としては、具体的には、塩化イオウ、二塩化イオウ、高分子多硫化物、モルホリンジスルフィド、アルキルフェノールジスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、ジメチルジチオカルバミン酸セレンなどが挙げられる。

【0179】また有機過酸化物としては、具体的には、ジクミルパーオキシド、ジ-1-ブチルパーオキシド、ジ-1-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1-ブチルクミルパーオキシド、ジ-1-アミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサン-3, 2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)-ヘキサン、 α , α' -ビス(1-ブチルパーオキシ-n-イソプロピル)ベンゼン、1-ブチルヒドロパーオキシドなどのアルキルパーオキシド類、1-ブチルパーオキシアセテート、1-ブチルパーオキシイソブチレート、1-ブチルパーオキシビバレート、1-ブチルパーオキシマレイン酸、1-ブチルパーオキシネオデカノエート、1-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-1-ブチルパーオキシフタレートなどのパーオキシエステル類、ジシクロヘキサノンパーオキシドなどのケトンパーオキシド類が挙げられる。これらは2種以上組合せて用いてもよい。

【0180】これらのうちでは、1分半減期温度が130℃～200℃である有機過酸化物が好ましく、具体的にジクミルパーオキサイド、ジ-1-ブチルパーオキサイド、ジ-1-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-1-アミルパーオキサイド、1-ブチルヒドロパーオキサイドなどが好ましい。

【0181】加硫剤がイオウまたはイオウ系化合物であるときには、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体100重量部に対して、0.1～10重量部好ましくは0.5～5重量部の量で用いることができる。

【0182】また加硫剤が有機過酸化物であるときには、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体100gに対して、0.0003～0.05モル好ましくは0.001～0.03モルの量で用いることができる。

【0183】加硫促進剤

また加硫剤としてイオウまたはイオウ化合物を用いる場合には、加硫促進剤を併用することが好ましい。

【0184】加硫促進剤としては、具体的に、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド(CBS)、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N,N-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミドなどのスルフェンアミド系化合物、2-メルカプトベンゾチアゾール(MBT)、2-(2,4-ジニトロフェニル)メルカプトベンゾチアゾール、2-(2,6-ジエチル-4-モルホリノチオ)ベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルジスルフィドなどのチアゾール系化合物、ジフェニルグアニジン、トリフェニルグアニジン、ジオルソニトリルグアニジン、オルソニトリルバイグアナイド、ジフェニルグアニジンフタレートなどのグアニジン化合物、アセトアルデヒド-アニリン反応物、ブチルアルデヒド-アニリン縮合物、ヘキサメチレンテトラミン、アセトアルデヒドアンモニアなどのアルデヒドアミンまたはアルデヒド-アンモニア系化合物、2-メルカプトイミダゾリンなどのイミダゾリン系化合物、チオカルバニリド、ジエチルチオユリア、ジブチルチオユリア、トリメチルチオユリア、ジオルソニトリルチオユリアなどのチオユリア系化合物、テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド(TMTD)、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、ペンタメチレンチウラムテトラスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド(DPPT)などのチウラム系化合物、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジ-n-ブチルジチオカルバミン酸亜鉛、エチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ブチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルジチオカルバミン酸セレン、ジメチルジチ

オカルバミン酸テルルなどのジチオ酸塩系化合物、ジブチルキサントゲン酸亜鉛などのザンテート系化合物、亜鉛華などが挙げられる。

【0185】上記のような加硫促進剤は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体100重量部に対して、0.1～20重量部好ましくは0.2～10重量部の量で用いることが望ましい。

【0186】加硫助剤(多官能性モノマー)

また加硫剤として有機過酸化物を用いる場合には、加硫助剤(多官能性モノマー)を有機過酸化物1モルに対して0.5～2モル好ましくはほぼ等モルの量で併用することが好ましい。

【0187】加硫助剤としては、具体的には、イオウ、p-キノンジオキシムなどのキノンジオキシム系化合物、トリメチロールプロパントリアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレートなどの(メタ)アクリレート系化合物、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレートなどのアリル系化合物、 α -フェニレンビスマレイミドなどのマレイミド系化合物、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。

【0188】本発明では、上記のような加硫剤のうちでも、イオウまたはイオウ系化合物、特にイオウを用いると本発明に係るゴム組成物の特性を発現することができて好ましい。

【0189】発泡剤

本発明に係るゴム組成物は、発泡剤、発泡助剤などの発泡系を構成する化合物を含有する場合には、発泡成形することができる。

【0190】発泡剤としては、一般的にゴムを発泡成形する際に用いられる発泡剤を広く使用することができ、具体的には、重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウムなどの無機発泡剤、N,N'-ジメチル-N,N'-ジニトロソテレフタルアミド、N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミンなどのニトロソ化合物、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソプロピロニトリル、アゾシクロヘキシルニトリル、アゾジアミノベンゼン、バリウムアゾジカルボキシレートなどのアゾ化合物、ベンゼンスルホニルヒドラジド、トルエンスルホニルヒドラジド、p,p'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)、ジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホニルヒドラジドなどのスルホニルヒドラジド化合物、カルシウムアジド、4,4'-ジフェニルジスルホニルアジド、p-トルエンスルホニルアジドなどのアジド化合物が挙げられる。

【0191】これらのうちでは、ニトロソ化合物、アゾ化合物、アジド化合物が好ましい。発泡剤は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体100重量部に対して、0.5～30重量部好ましくは1～20重量部の量で用いることができる。このような量で発泡剤を含有するゴム組成物からは、見かけ比重0.

0.3~0.8 g/cm³ の発泡体を製造することができる。

【0192】また発泡剤とともに発泡助剤を用いることもでき、発泡助剤を併用すると、発泡剤の分解温度の低下、分解促進、気泡の均一化などの効果がある。このような発泡助剤としては、サリチル酸、フタル酸、ステアリン酸、しゅう酸などの有機酸、尿素またはその誘導体などが挙げられる。

【0193】発泡助剤は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体 100 重量部に対して 0.01~10 重量部好ましくは 0.1~5 重量部の量で用いることができる。

【0194】他のゴム

本発明に係るゴム組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、公知の他のゴムとブレンドして用いることができる。

【0195】このような他のゴムとしては、天然ゴム (NR)、イソpreneゴム (IR) などのイソprene系ゴム、ブタジエンゴム (BR)、スチレン-ブタジエンゴム (SBR)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム (NBR)、クロロpreneゴム (CR) などの共役ジエン系ゴムを挙げることができる。

【0196】さらに従来公知のエチレン・ α -オレフィン系共重合ゴムを用いることもでき、たとえばエチレン・プロピレンランダム共重合体 (EPR)、前記のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体以外のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体、たとえば EPDM などを用いることができる。

【0197】本発明に係る加硫可能なゴム組成物は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体および上記のような他の成分から、一般的なゴム配合物の調製方法によって調製することができる。たとえばバンバリーミキサー、ニーダー、インターミックスのようなインターナルミキサー類を用いて、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体および他の成分を、80~170℃の温度で3~10分間混練した後、必要に応じて加硫剤、加硫促進剤または加硫助剤などを加えて、オープンロールなどのロール類あるいはニーダーを用いて、ロール温度40~80℃で5~30分間混練した後、分出することにより調製することができる。このようにして通常リボン状またはシート状のゴム組成物 (配合ゴム) が得られる。上記のインターナルミキサー類での混練温度が低い場合には、加硫剤、加硫促進剤、発泡剤などを同時に混練することもできる。

【0198】加硫ゴム

本発明に係るゴム組成物の加硫物 (加硫ゴム) は、上記のような未加硫のゴム組成物を、通常、押出成形機、カレンダーロール、プレス、インジェクション成形機、ト

ランスファー成形機など種々の成形法によって所望形状に予備成形し、成形と同時にまたは成形物を加硫槽内に導入して加熱するか、あるいは電子線を照射することにより加硫して得ることができる。

【0199】上記ゴム組成物を加熱により加硫する場合には、熱空気、ガラスビーズ流動床、UHF (極超短波電磁波)、スチーム、LCM (熱溶融塩槽) などの加熱形態の加熱槽を用いて、150~270℃の温度で1~30分間加熱することが好ましい。

【0200】また加硫剤を使用せずに電子線照射により加硫する場合は、予備成形されたゴム組成物に、0.1~10 MeV、好ましくは 0.3~2 MeV のエネルギーを有する電子線を、吸収線量が 0.5~35 Mrad、好ましくは 0.5~10 Mrad になるように照射すればよい。

【0201】成形・加硫に際しては、金型を用いてもよく、また金型を用いないでもよい。金型を用いない場合には、ゴム組成物は通常連続的に成形・加硫される。上記のように成形・加硫された加硫ゴムは、ウェザーストリップ、ドアガラスランチャネル、窓枠、ラジエータホース、ブレーキ部品、ワイパーブレードなどの自動車工業部品、ゴムロール、ベルト、パッキン、ホースなどの工業用ゴム製品、アノードキャップ、グロメットなどの電気絶縁材、建築用ガasket、土木用シートなどの土木建材用品、ゴム引布などの用途に用いることができる。

【0202】また発泡剤を含有するゴム配合物を加熱発泡させて得られる加硫発泡体は、断熱材、クッション材、シーリング材などの用途に用いることができる。

【0203】

【発明の効果】本発明に係るエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体の製造方法によれば、従来の製造方法では達成することができなかったエチレンと炭素数3以上の α -オレフィンと非共役ポリエンとを、高活性で、かつ α -オレフィンを高い転化率で、しかも優れたランダム共重合性で共重合させ、高分子量の共重合体を得ることができる。また本発明に係るエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体の製造方法は、高温での重合活性に優れているので、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体を効率よく製造することができる。

【0204】本発明によって製造されるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体は、上記のような特性を有しており、組成分布が狭く、機械的強度に優れ、低温柔軟性に優れるとともに耐熱老化性、耐候性、耐オゾン性の特性にも優れている。

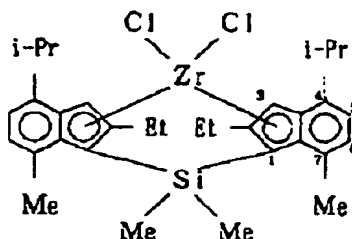
【0205】このようなエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体を含有する加硫可能なゴム組成物は、機械的強度、耐候性、耐オゾン性、加工性などに優れ、しかも耐寒性 (低温柔軟性) および耐熱性

に優れている。本発明に係るゴム組成物は、特にこのような特性に優れた加硫ゴム成形体あるいは加硫ゴム発泡体を形成することができる。

【 0 2 0 6 】

【実施例】次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体のガラス転移温度 T_g は、示差走査熱量計 (DSC) で測定した。このガラス転移温度 T_g は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体の

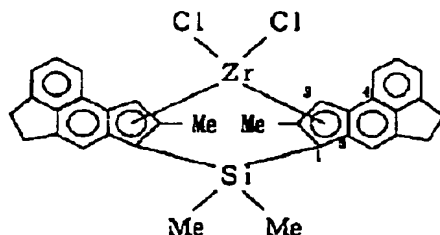
ジルコニウム化合物A



rac-ジメチルシリレン-ビス (1-(2-エチル
-4-イソプロピル-7-メチル-インデニル))

ジルコニウムジクロリド

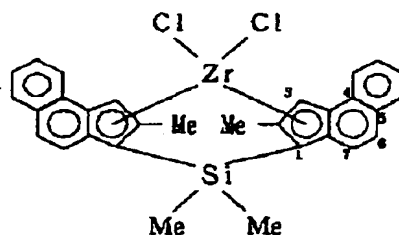
ジルコニウム化合物B



rac-ジメチルシリレン-ビス (1-(2-メチル
-4,5-アセナフト-シクロペンタジエニル))

ジルコニウムジクロリド

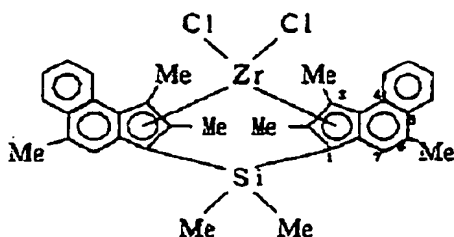
ジルコニウム化合物C



rac-ジメチルシリレン-ビス (1-(2-メチル
-4,5-ベンゾ-インデニル))

ジルコニウムジクロリド

ジルコニウム化合物D



rac-ジメチルシリレン-ビス (1-(2,3,6-
トリメチル-4,5-ベンゾ-インデニル))

ジルコニウムジクロリド

【 0 2 0 9 】

【実施例 1】

低温柔軟性の指標となる。

【 0 2 0 7 】・DSCによる T_g の測定

試料を常温 (25℃) から 20℃/min の速度で 180℃まで昇温して、180℃で2分間保った後、-20℃/min の速度で-80℃まで冷却して、-80℃で2分間保った後、再び20℃/min の速度で昇温することにより、 T_g を求めた。以下に実施例で用いたジルコニウム化合物を示す。

【 0 2 0 8 】

【化 1 7】

ジルコニウム化合物とメチルアルモキサンとの予備接

50 触、触媒溶液の調製

所定量の前記のジルコニウム化合物Aと、メチルアルモキサン（トルエン溶液（アルミニウム原子に換算して1.2ミリグラム原子/ml）とを、暗所において室温下、30分間攪拌することにより混合して、ジルコニウム化合物Aとメチルアルモキサンとが溶解されたトルエン溶液を調製した。このトルエン溶液のZr濃度は0.004ミリモル/mlであり、メチルアルモキサン濃度はアルミニウム原子に換算して1.2ミリグラム原子/mlである。

【0210】次いでこのトルエン溶液に、トルエンに対して5倍の容積のヘキサンを攪拌下に添加して、下記のようなZr濃度およびメチルアルモキサン濃度の触媒溶液を調製して、これを重合反応用触媒として用いた。

Zr濃度：0.00067ミリモル/ml（0.67ミリモル/リットル）

メチルアルモキサン濃度（Al原子に換算して）：0.20ミリモル/ml（200ミリモル/リットル）

【0211】重 合

攪拌翼を備えた15リットルのステンレス製重合器を用いて、連続的にエチレンと、1-ブテンと、7-メチル-1,6-オクタジエンとを下記のように共重合させた。

【0212】まず重合器上部から重合器内に、脱水精製したヘキサンを毎時3.185リットル、上記で得られた触媒溶液を毎時0.015リットル、トリイソブチアルミニウムのヘキサン溶液（濃度17ミリモル/リットル）を毎時0.3リットル、7-メチル-1,6-オクタジエン（以下MODともいう）のヘキサン溶液（濃度0.15リットル/リットル）を毎時1.5リットルそれぞれ連続的に供給した。

【0213】また重合器上部から、エチレンを毎時200リットル、1-ブテンを毎時155リットル、それぞれ連続的に供給した。共重合反応は、90℃で、かつ平均滞留時間が1時間（すなわち重合スケール5リットル）

となるように行なった。

【0214】一方重合器下部から抜き出した重合溶液に、メタノールを少量添加して、重合反応を停止させ、スチームストリッピング処理にて共重合体を溶媒から分離した後、100℃、減圧（100mmHg）の条件下に、24時間乾燥した。

【0215】上記のようにして、エチレン・1-ブテン・MODランダム共重合体が毎時280gの量で得られた。得られたランダム共重合体は、エチレンから導かれる単位と、1-ブテンから導かれる単位とを、79/21（モル比）で含有していた。また7-メチル-1,6-オクタジエン（MOD）から導かれる単位を2.3モル%の量で含有していた。

【0216】該ランダム共重合体のヨウ素価は、16であり、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、2.4dl/gであり、 ^{13}C -NMRスペクトルにおける $T\alpha\alpha$ に対する $T\alpha\beta$ の強度比Dは、0.01未満であり、B値は1.08であり、ガラス転移温度 T_g は-58℃であり、 $g\eta'$ 値は、1.05であった。これらの結果を表2に示す。

【0217】

【実施例2～9】実施例1において、実施例1の重合条件の代わりに表1に示す重合条件で共重合反応を行なった以外は、実施例1と同様にしてエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体を製造した。結果を表2に示す。

【0218】

【実施例10】実施例3において、1-ブテンに代えてプロピレンを用いた以外は、実施例3と同様にして、エチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネン（ENB）ランダム共重合体を製造した。結果を表2に示す。

【0219】

【表1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
ヘキサン流量 (g/hr)	3.185	3.185	3.185	3.185	1.685	1.685	3.185	3.185	3.185	3.185
Zr化合物・137Cs溶液										
Zr化合物の種類	化合物A	化合物A	化合物A	化合物A	化合物A	化合物A	化合物B	化合物C	化合物D	化合物A
Zr濃度 (g/g)	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67
Al原子濃度 (g/g)	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
触媒溶液流量 (g/hr)	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015
137Cs/137Cs+Al/Al溶液 (g/hr)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
(c) 非共役ポリエンのヘキサン溶液										
非共役ポリエンの種類	MOD ^{*1}	MOD	ENB ^{*2}	ENB	MOD	ENB	ENB	ENB	ENB	ENB
ポリエテン濃度 (g/g)	0.15	0.15	0.20	0.20	0.15	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
流量 (g/hr)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
(a) エチレン濃度 (g/hr)	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
(b) α-オレフィン 種類	1-ブテン	1-ブテン	1-ブテン	1-ブテン	1-ブテン	1-ブテン	1-ブテン	1-ブテン	1-ブテン	1-ブテン
流量 ^{*3} (g/hr)	155	250	100	250	1.5	1.5	100	100	100	100
重合温度 (°C)	80	90	90	90	70	70	90	90	90	90

* 1) MOD: 7-メチル-1,6-オクタジエン、

* 2) ENB: エチレンノルボルネン、

* 3) 1-ブテンはガスで供給 (ガス体積流量)、1-オクテンは液体で供給 (液体体積流量)

53

54

表 2

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
共重合ゴムの収量 (g/hr)	280	130	250	105	130	95	295	280	330	365
重合活性 (g・hr ⁻¹ /mmolZr・hr)	28,000	13,000	25,000	10,500	13,000	9,500	29,500	28,000	33,000	36,500
共重合ゴム構成成分	Et/1-Bu /MOD	Et/1-Bu /MOD	Et/1-Bu /EB8	Et/1-Bu /EB8	Et/1-Bu /MOD	Et/1-Bu /EB8	Et/1-Bu /EB8	Et/1-Bu /EB8	Et/1-Bu /EB8	Et/Pr /EB8
(a) エチレン/(b) α-フルテン (モル比)	79/21	64/36	88/12	62/38	89/11	87/13	86/14	87/13	84/16	78/22
(c) 非共役ポリエン含量 (モル%)	2.3	2.0	1.9	1.8	2.5	2.7	1.8	1.9	2.2	2.9
ヨウ素価	16	13	15	11	16	17	14	14	18	22
極限粘度 [η] (dl/g)	2.4	1.5	2.6	1.4	2.0	2.2	2.4	2.0	2.3	3.9
Tαβ/Tαα (=D)	0.01未満	0.01未満	0.01未満	0.01未満	0.01未満	0.01未満	0.01未満	0.01未満	0.01未満	0.01未満
B値	1.08	1.04	1.01	1.12	1.11	1.04	1.00	1.05	1.09	1.03
Tg (°C)	-58	-67	-53	-57	-56	-55	-54	-53	-50	-49
g*	1.05	1.09	0.99	1.10	1.00	1.04	1.07	1.18	1.15	0.96

Et:エチレン、Pr:プロピレン、1-Bu:1-ブテン、1-De:1-デセン、MOD:7-メチル-1,6-オクタジエン、EB8:エチリデンノルボルネン

【0221】

【比較例1】攪拌翼を備えた2リットルの重合器を用いて、連続的にエチレンと、1-ブテンと、7-メチル-1,6-オクタジエンとを下記のように共重合させた。

【0222】重合器上部から重合器内に、7-メチル-1,6-オクタジエン (MOD) のヘキサン溶液 (濃度 3.6 g/リットル) を毎時 0.5 リットル、触媒として VO (OC₂H₅)Cl₂ のヘキサン溶液 (濃度 8 ミリモル/リットル) を毎時 0.5 リットル、エチルアルミニウムセスキクロリド [Al (C₂H₅)₃Cl₂] のヘキサン溶液 (濃度 6.4 ミリモル/リットル) を毎時 0.5 リットル、さらにヘキサンを毎時 0.5 リットルの量で

それぞれ供給し、一方重合器下部から、重合器内の重合溶液が常に 1 リットルになるように連続的に抜き出した。

【0223】またこの重合器内に、バブリング管を用いてエチレンを毎時 130 リットル、1-ブテンを毎時 20 リットル、水素を毎時 20 リットルの量で供給した。共重合反応は、重合器外部に取り付けられたジャケットに冷媒を循環させることにより 20℃ に保ちながら行なった。

【0224】上記の共重合反応により得られたエチレン・1-ブテン・MOD ランダム共重合体の重合溶液を、塩酸水で脱灰した後、大量のメタノールを投入してポリマ

一を析出させて100℃で24時間減圧乾燥した。

【0225】上記のようにして、エチレン・1-ブテン・MODランダム共重合体が毎時280gの量で得られた。得られたランダム共重合体（ゴム）は、エチレンから導かれる単位と、1-ブテンから導かれる単位とを、74/26（モル比）で含有していた。また7-メチル-1,6-オクタジエン（MOD）から導かれる単位を2.1モル%の量で含有していた。

【0226】該ランダム共重合体のヨウ素価は14であり、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は0.13dl/gであり、 ^{13}C -NMRスペクトルにおける $T\alpha\alpha$ に対する $T\alpha\beta$ の強度比Dは1.54であり、 $g\eta'$ 値は1.03であった。

【0227】このようにバナジウム触媒系を用いた場合には、生成物（ランダム共重合体）の分子量が著しく低く、該ランダム共重合体はゴムとして使用することができないことがわかった。

【0228】

【実施例11】

重 合

攪拌翼を備えた15リットルのステンレス製重合器を用いて、連続的にエチレンと、1-ブテンと、エチリデンノルボルネン（以下ENBともいう）とを下記のように共重合させた。

【0229】まず重合器上部から重合器内に、脱水精製したヘキサンを毎時3.185リットル、実施例1で調製されたジルコニウム化合物Aとメチルアルモキサンとを含む触媒溶液を毎時0.015リットル、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液（濃度17ミリモル/リットル）を毎時0.3リットル、ENBのヘキサン溶

液（濃度0.02リットル/リットル）を毎時1.5リットルそれぞれ連続的に供給した。

【0230】また重合器上部から、エチレンを毎時200リットル、1-ブテンを毎時155リットル、それぞれ連続的に供給した。共重合反応は、80℃で、かつ平均滞留時間が1時間（すなわち重合スケール5リットル）となるように行った。

【0231】一方重合器下部から抜き出した重合溶液に、メタノールを少量添加して、重合反応を停止させ、スチームストリッピング処理にて共重合体を溶媒から分離した後、100℃、減圧（100mmHg）の条件下に、24時間乾燥した。

【0232】上記のようにして、エチレン・1-ブテン・ENB共重合体が毎時250gの量で得られた。得られた共重合体は、エチレンから導かれる単位と、1-ブテンから導かれる単位とを、80/20（モル比）で含有していた。ENBに基づくヨウ素価は15であった。

【0233】該共重合体の135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、2.7dl/gであり、 ^{13}C -NMRスペクトルにおける $T\alpha\alpha$ に対する $T\alpha\beta$ の強度比Dは、0.01未満であり、B値は1.1であり、ガラス転移温度 T_g は-5.6℃であり、 $g\eta'$ 値は、1.05であった。結果を表3に示す。

【0234】

【実施例12～16】実施例11において、重合条件を変えて共重合反応を行った以外は、実施例11と同様にしてエチレン・ α -オレフィン、非共役ポリエンランダム共重合体を製造した。結果を表3に示す。

【0235】

【表3】

	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16
ランダム共重合体他	11	12	13	14	15	16
α -オレフィン	1-ブテン	1-ブテン	1-ブテン	1-ブテン	1-ブテン	1-4ブテン
非共役ポリエン	ENB	ENB	ENB	ENB	ENB	DCPD
エチレン/ α -オレフィン (モル比)	80/20	76/24	74/26	65/35	72/28	78/22
ヨウ素価	15	17	14	12	22	12
$[\eta]$ (dl/g)	2.7	1.9	2.1	1.6	2.2	1.9
$T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
B 値	1.1	1.1	1.1	1.0	1.1	1.0
T_g (°C)	-56	-60	-60	-62	-57	-59
ρ_g^*	1.04	1.12	0.99	1.08	1.14	1.03

ENB: 5-エチリデン-2-ノルボルネン

DCPD: ジシクロペンタジエン

【0236】

【実施例17～22】上記の実施例11～16で製造されたエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体および他の成分を表4に示すような配合量で用いた配合ゴム（ゴム組成物）の架橋物を得た。すなわちエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体、ステアリン酸、亜鉛華、パラフィン系オイル、カーボンを、1.7リットルのバンバリーミキサー（神戸製鋼製）を用いて10分混練した。さらに6インチロール（F/B=50/50℃）を用いて、加硫剤および加硫促進剤を添加して混練した。

【0237】次いでこの配合ゴムを、160℃で10分プレスすることにより加硫して、厚さ2mmの架橋シートを得た。圧縮永久歪（CS）測定用試験片は、厚さ12.7mm、直径29mmの直円柱形の試験片を、160℃で15分間加硫して得た。

【0238】上記で得られたゴム組成物およびこの加硫物（架橋シート）は、下記の方法により評価試験した。未加硫ゴム組成物の組成を表4に、加硫物の試験結果を表5に示す。

【0239】(1) 引張試験（T、およびE、）
加硫ゴムシートを打ち抜いてJIS K 6301に記

載されている3号型ダンベル試験片を作製し、該試験片を用いて同JIS K 6301第3項に規定される方法に従って、測定温度25℃、引張速度500mm/分の条件で引張試験を行い、引張破断点応力T、および引張破断点伸びE、を測定した。

【0240】(2) 硬さ試験（Hs 硬度）

硬さ試験は、JIS K 6301に準拠してスプリング硬さHs（JISA硬度）を測定した。

【0241】(3) 老化試験（AR（T、）、AR（E、）およびA、）

老化試験は、125℃で70時間空気加熱老化試験を行ない、老化前の物性に対する保持率、すなわち引張強度保持率AR（T、）、伸び保持率AR（E、）、硬さの変化A、（JISA）を求めた。

【0242】(4) 圧縮永久歪試験（CS）

圧縮永久歪試験は、JIS K 6301に準拠して、-40℃で22時間後の低温圧縮永久歪（CS）を求めた。低温圧縮永久歪が小さいほど低温柔軟性が良好である。

【0243】

【表4】

成分	重量部
エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体	100
FEF-HSカーボン	55
ニテロン#10 (新日鉄化学社製)	
パラフィン系オイル	60
P-300 (ジャパンエナジー社製)	
ステアリン酸	1
イオウ	0.5
亜鉛華1号	5
MBT (サンセラーM 三新化学社製)	0.2
CBS (サンセラーCZ 三新化学社製)	0.3
TMTD (サンセラーTT 三新化学社製)	0.8
DPTT (サンセラーTRA 三新化学社製)	0.8

MBT : 2-メルカプトベンゾチアゾール

CBS : N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド

TMTD : テトラメチルチウラムジスルフィド

DPTT : ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド

【0244】

20 【表5】

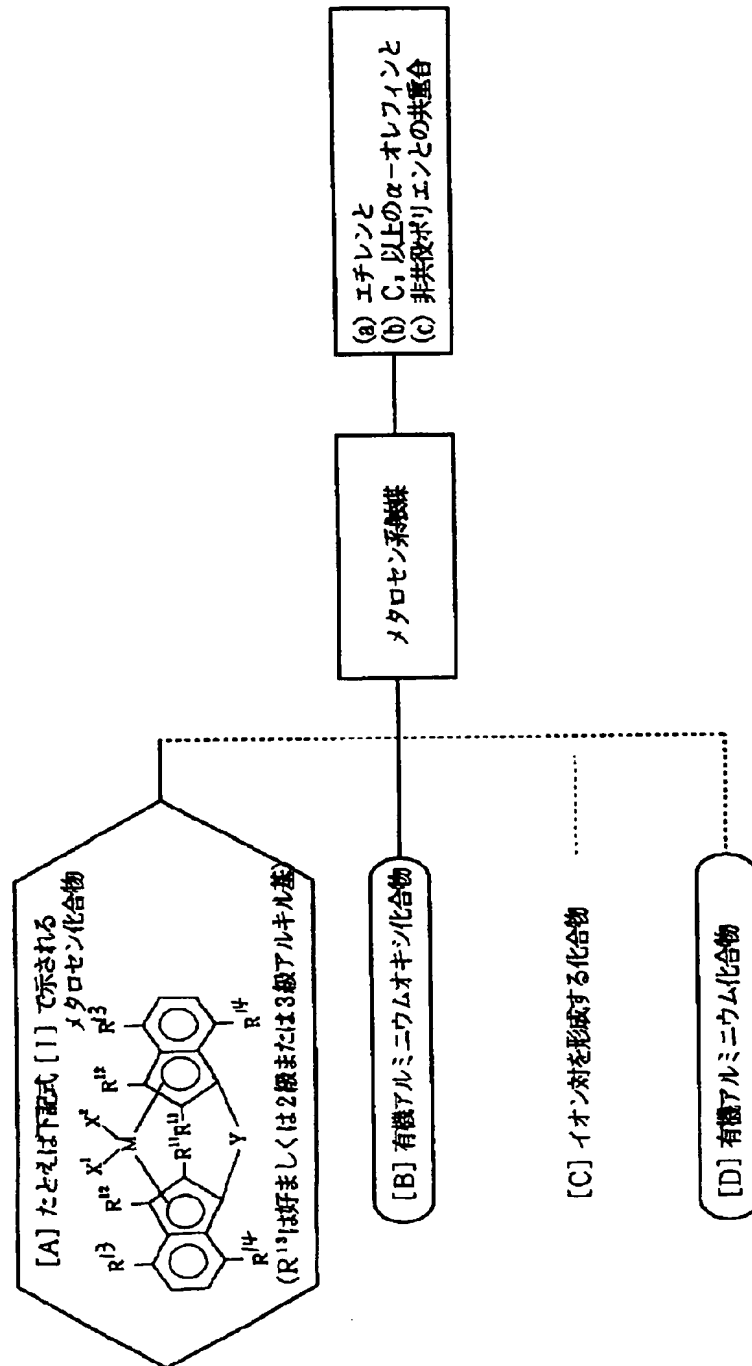
	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22
ランダム共重合体%	11	12	13	14	15	16
T _g (kg/cm ²)	132	105	91	86	112	93
E _g (%)	600	560	580	550	480	510
Hs 硬度(JIS A)	54	52	49	48	52	48
AR (T _g) (%)	94	104	94	89	106	92
AR (E _g) (%)	69	61	56	54	48	60
A _n (JIS A)	+7	+10	+12	+13	+16	+11
CS (-40°C, 22h) (%)	83	65	54	38	56	71

【図面の簡単な説明】

られる第IVB族遷移金属化合物触媒の調製工程の一例を

【図1】 本発明に係るエチレン・ α -オレフィン・非 40 示す説明図である。
共役ポリエンランダム共重合体の製造方法において用い

【図 1】



フロントページの続き

(72) 発明者 相 根 敏 裕
 山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号
 三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 筒 井 俊 之
 山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号
 三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 仲 濱 秀 斉

千葉県市原市千種海岸 3 番地 三井石油化
学工業株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.